

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA LUIZA PADILHA CHRISTOFIS

MODELAGEM POR INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL DE UM PROCESSO DE
TRATAMENTO DE PETRÓLEO COM TECNOLOGIA MICRO-ONDAS

CURITIBA

2016

ANA LUIZA PADILHA CHRISTOFIS

MODELAGEM POR INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL DE UM PROCESSO DE
TRATAMENTO DE PETRÓLEO COM TECNOLOGIA MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

CURITIBA

2016

C556m Christofis, Ana Luiza Padilha
Modelagem por inteligência artificial de um processo de tratamento de
petróleo com tecnologia micro-ondas / Ana Luiza Padilha Christofis –
Curitiba, 2016.
69f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2016.

Orientador: Alexandre Ferreira Santos. - Coorientador: Marcelo
Kaminski Lenzi.
Bibliografia: p. 57-60

1. Petróleo. 2. Redes neurais (Computação). I. Universidade Federal do
Paraná. II. Santos, Alexandre Ferreira. III. Lenzi, Marcelo Kaminski. IV.
Título.

CDD: 665.566

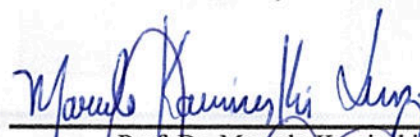
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e quatro dias do mês de março de 2016, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Alexandre Ferreira Santos, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a **octogésima nona** defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Alexandre Ferreira Santos (PPGEQ/UFPR), Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR), Luiz Fernando de Lima Luz Júnior (PPGEQ/UFPR) e José Carlos Costa da Silva Pinto (COPPE/UFRJ). Às 10h00, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Ana Luiza Padilha Christofis** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Modelagem por inteligência artificial de um processo de tratamento de petróleo com tecnologia micro-ondas”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

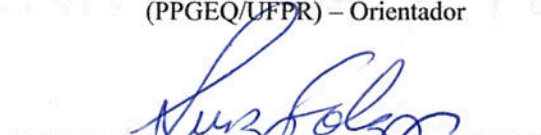
Curitiba, 24 de março de 2016.



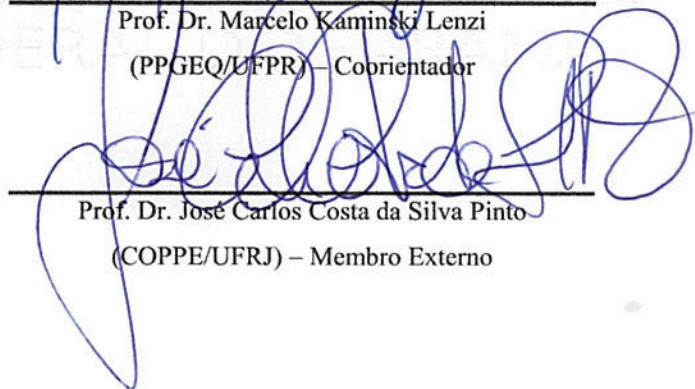
Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos
(PPGEQ/UFPR) – Orientador



Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
(PPGEQ/UFPR) – Coorientador



Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno



Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto
(COPPE/UFRJ) – Membro Externo

Aos meus pais, Diamantino e Carmen,
que sempre prezaram pela minha educação.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alexandre Ferreira Santos, pela orientação, confiança, paciência, apoio e amizade.

Ao professor Marcelo Kaminski Lenzi pelos esclarecimentos, contribuições e amizade.

Aos demais membros do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos.

Aos colegas, em especial aos amigos de convivência diária, pelo acolhimento e companheirismo, que tornaram essa jornada muito agradável.

Aos meus pais, Diamantino e Carmen, pelo amor, incentivo e suporte, que tornaram possível esta conquista.

Ao meu namorado, Bruno, pela paciência, incentivo e apoio em todos os momentos.

Aos meus amigos, pela amizade verdadeira.

À ANP e à Capes, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Um modelo neural para predição da eficiência do processo de desidratação de emulsões água-petróleo pela aplicação de radiação micro-ondas foi desenvolvido. A rede neural treinada estima a eficiência com base em valores das condições operacionais, mais especificamente, de potência, pressão e temperaturas. A análise da significância estatística dos parâmetros do modelo (pesos e *bias*) revelou que um dos pesos da rede poderia ser removido sem perda da qualidade de predição. O modelo construído foi capaz de estimar de forma satisfatória dados experimentais não utilizados na etapa de treinamento, mesmo com a aplicação de ruído artificial nas entradas. Os resultados mostraram que redes neurais artificiais são ferramentas apropriadas para a modelagem de processos de desidratação de emulsões. O modelo complementa a tecnologia ao viabilizar o monitoramento da eficiência do processo.

Palavras-chave: Emulsão água-petróleo; Micro-ondas; Rede neural artificial.

ABSTRACT

An artificial neural network model to predict the water-in-crude oil emulsion dehydration efficiency when using microwave radiation was developed. The network was trained to estimate the efficiency based on operational conditions values as power, pressure and temperature values. The statistical analysis of model parameters (weights and biases) significance revealed that one of the weights could be removed without loss of quality prediction. When reproducing experimental data not used in the training step, the model performance was satisfactory even to noisy inputs. The results showed that artificial neural networks are suitable for emulsion dehydration modeling. The model complements the technology enabling the efficiency monitoring throughout the process.

Keywords: Water-in-crude oil emulsion; Microwave; Artificial neural network.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. EXEMPLO DE ESTRUTURA DA REDE NEURAL <i>FEEDFORWARD</i>	27
FIGURA 2. EFICIÊNCIA EXPERIMENTAL OBTIDA NO TÉRMINO DOS EXPERIMENTOS SELECIONADOS PARA MODELAGEM.	35
FIGURA 3. HOMOGENEIZADOR ULTRA TURRAX T25 (IKA) E O POLYTRON PT 3100 (KINEMATICA). FONTE: SANTOS (2013a)	36
FIGURA 4. ANALISADOR DE TAMANHO DE PARTÍCULA MASTERSIZER 2000 (MALVERN). FONTE: SANTOS (2013a).....	36
FIGURA 5. TITULADORES POTENCIOMÉTRICOS TITRANDO 836 E TITRINO PLUS 870 (METROHM). FONTE: SANTOS (2013a), SANTOS (2013b).....	37
FIGURA 6. REATOR MICRO-ONDAS MULTIMODO BATELADA SYNTHOS 3000 ANTON PAAR. FONTE: SANTOS (2013a).....	38
FIGURA 7. VARIAÇÃO DA POTÊNCIA, PRESSÃO, TEMPERATURAS DE CENTRO E DE FUNDO NO INTERIOR DO EQUIPAMENTO DURANTE A APLICAÇÃO DE RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.	39
FIGURA 8. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS k_1 , k_2 , k_3 COM A TEMPERATURA DE <i>SET POINT</i> (°C).	44
FIGURA 9. EFICIÊNCIA EXPERIMENTAL E CALCULADA UTILIZANDO A EQUAÇÃO 45 COM PARÂMETROS DA TABELA 5.	46
FIGURA 10. EFICIÊNCIA CALCULADA PELO MODELO NEURAL (EQUAÇÃO 46) VERSUS A CONSIDERADA EXPERIMENTAL (EQUAÇÃO 45) PARA OS DADOS UTILIZADOS NAS ETAPAS DE TREINAMENTO (A) E DE TESTE (B) DO MODELO.	52
FIGURA 11. HISTOGRAMA ERROS TREINAMENTO.	52
FIGURA 12. MONITORAMENTO DA EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO AO LONGO DO PROCESSO POR AMBOS OS MODELOS PARA DADOS DO CONJUNTO TESTE.	53
FIGURA 13. COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO ENTRE OS VALORES DE EFICIÊNCIA CONSIDERADOS EXPERIMENTAIS E OS ESTIMADOS PELO MODELO NEURAL A PARTIR DE ENTRADAS AFETADAS POR RUÍDOS DE DIFERENTES AMPLITUDES.	54

FIGURA 14. MONITORAMENTO DA EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO AO LONGO DO PROCESSO CONSIDERANDO DADOS DE ENTRADA DE ENERGIA COM RUÍDO DE 3% DE AMPLITUDE.....	54
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SIMILARES PARA TODOS OS EXPERIMENTOS CONSIDERADOS.....	34
TABELA 2. PROPRIEDADES DO ÓLEO CRU UTILIZADO COMO FASE CONTÍNUA DA EMULSÃO. FONTE: FORTUNY <i>et al.</i> (2007a).....	34
TABELA 3. PARÂMETROS DA EQUAÇÃO 44 ESTIMADOS PARA A CURVA DE EFICIÊNCIA VERSUS TEMPO DE CADA TEMPERATURA DE <i>SET POINT</i>	44
TABELA 4. RESULTADO ANÁLISE PARAMÉTRICA EQUAÇÃO 44.....	45
TABELA 5. PARÂMETROS DA EQUAÇÃO 45, ESTIMADOS COM BASE NOS EXPERIMENTOS CONDUZIDOS COM $T_{SP}=150^{\circ}\text{C}$ E 210°C , E SEUS INTERVALOS DE CONFIANÇA.....	46
TABELA 6. COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DOS MODELOS CONSTRUÍDOS COM DIFERENTES COMBINAÇÕES DE ENTRADAS.....	47
TABELA 7. COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DOS MODELOS CONSTRUÍDOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NEURÔNIOS NA CAMADA OCULTA.	49
TABELA 8. RESULTADO DA ANÁLISE PARAMÉTRICA DO MODELO NEURAL 9.....	50
TABELA 9. RESULTADO DA ANÁLISE PARAMÉTRICA DO MODELO NEURAL 13 (EQUAÇÃO 46).....	51

LISTA DE SÍMBOLOS

amplitude	Amplitude do ruído de sinal artificial
a, b, c, d, e, f	Parâmetros ajustáveis
E	Energia acumulada (J)
d_k	Valor esperado como saída do neurônio da camada de saída k (<i>target</i>)
e_k	Erro entre a resposta k da rede esperada (<i>target</i>) e a calculada (<i>output</i>)
ef	Eficiência do tratamento com micro-ondas
$f(x_i^e, a)$	Função para estimar os valores da variável dependente y_i^e com base nos valores das variáveis independentes experimentais x_i^e e dos parâmetros a ($1 < a < NP$)
GT	Intensidade do campo elétrico
H ₂ O _{out}	Teor de água residual no óleo após tratamento eletrostático (%m/m)
I	Matriz identidade
J	Matriz jacobiana das derivadas dos erros em relação aos pesos da rede
k_1, k_2, k_3	Parâmetros ajustáveis
N	Exemplo de dados (<i>inputs/target</i>) a ser apresentado à rede ($1 < n < N$)
NE	Número de experimentos
NP	Número de parâmetros
P	Pressão (bar)
rand	Valor randômico ($-1 < rand < +1$)
t	Tempo
TA_i	Teor de água na emulsão antes do tratamento com micro-ondas (v/v)
TA_f	Teor de água residual no óleo após o tratamento com micro-ondas (v/v)
T _C	Temperatura de centro (°C), T _{centro}
T _{centro}	Temperatura da amostra mensurada no centro do frasco (°C)
T _F	Temperatura de fundo (°C), T _{fundo}
T _{fundo}	Temperatura da amostra mensurada na região inferior do frasco (°C)
T_{RP}	Tempo de residência entre eletrodos
T_{sp}	Temperatura de <i>set point</i> (°C)
u	Valor obtido da distribuição normal dependente do nível de confiança requerido

w_{ij}	Peso que conecta a entrada i com o neurônio da camada oculta j ($1 < j < J$)
w_{jk}	Peso que conecta o neurônio da camada oculta j com o neurônio da camada de saída k
	Entrada da rede ($0 < i < I$)
	No caso $I=4$:
	$i=0$ <i>Bias</i>
x_i	$i=1$ Energia acumulada
	$i=2$ Pressão
	$i=3$ Temperatura de centro
	$i=4$ Temperatura de fundo
x_{resolved}	Fração de emulsão resolvida
\bar{y}^e	Média dos valores de y_i^e
\bar{y}^m	Média dos valores de y_i^m
y_i^e	Valor experimental da variável dependente y do experimento i ($1 < i < NE$)
y_i^m	Valor estimado por modelo para a variável dependente y do experimento i
y_j	Saída do neurônio da camada oculta j
y_k	Saída do neurônio da camada de saída k
δ_j	Gradiente local do neurônio da camada oculta j
δ_k	Gradiente local do neurônio da camada de saída k
$\Delta\rho$	Diferença entre as densidades da água e do óleo
ε	Energia instantânea do erro
ε_{AV}	Média da energia instantânea do erro
η	Taxa de aprendizagem da rede neural
μ	Constante positiva
μ_o	Viscosidade do óleo
σ_i^2	Variância experimental do experimento i
v_j	Argumento da função de ativação do neurônio da camada oculta j
φ	Função de ativação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 EMULSÃO DE PETRÓLEO	15
2.2 TRATAMENTO VIA MICRO-ONDAS	17
2.2.1 Princípio de funcionamento	17
2.2.2 Estado da Arte	19
2.3 MODELAGEM DE PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO	22
2.4 REDES NEURAS	25
2.4.1 Algoritmo da rede <i>feedforward</i>	27
2.5 ANÁLISE PARAMÉTRICA	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 DADOS EXPERIMENTAIS	34
3.1.1 Procedimentos experimentais	35
3.2 MODELAGEM	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 MODELO EFICIÊNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO	43
4.1.1 Estrutura do modelo	43
4.1.2 Ajuste de parâmetros	45
4.2 MODELO NEURAL	47
4.2.1 Construção do modelo neural	47
4.2.2 Avaliação do modelo neural	49
5 CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXOS	61

1 INTRODUÇÃO

A exigência das refinarias de teor máximo de água e sedimentos no petróleo de 1% obriga a retirada de grande quantidade de água no processamento primário do fluido. A separação da água não é trivial por esta se encontrar emulsificada com a fase óleo. Para que possa ocorrer a remoção da água é necessário desestabilizar a emulsão formada, procedimento dificultado pela presença de substâncias estabilizadoras no óleo como asfaltenos e resinas .

De acordo com o Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural da ANP referente ao mês de novembro de 2015, 32,3% da produção de petróleo no Brasil foi de óleo pesado, que em geral contém uma maior quantidade de substâncias estabilizadoras. As técnicas utilizadas atualmente permitem o processamento primário deste óleo, porém em alguns casos demandam tempo elevado ou alto consumo de produtos químicos. Trabalhos recentes mostram que a aplicação de micro-ondas no tratamento do óleo torna o processo mais eficiente, motivando estudos de aprimoramento desta tecnologia.

A radiação micro-ondas na etapa de tratamento primário é uma proposta de tecnologia limpa por não demandar o uso de insumos químicos. A alta eficiência de processo obtida com a aplicação das micro-ondas implica em um custo-benefício atrativo. Trata-se ainda de um equipamento compacto, ideal para locais com espaço restrito, como é o caso das plataformas de petróleos.

A literatura disponibiliza dados sobre a influência das características do óleo e das condições operacionais na eficiência do processo que viabilizam a modelagem computacional da operação. O objetivo geral desta dissertação é desenvolver um modelo para a predição da eficiência da operação, valor passível de mensuração apenas no final do processo devido à configuração do equipamento. Os objetivos específicos da dissertação incluem: i) seleção de variáveis relevantes do processo como entradas para redes neurais; ii) avaliação da significância estatística de parâmetros do modelo; iii) análise de sensibilidade do modelo a sinais de entrada ruidosos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMULSÃO DE PETRÓLEO

A maioria dos poços de petróleo produz simultaneamente óleo e água, seja por condições de formação natural ou por efeito de métodos de produção. A existência das duas fases e de espécies que atuam como agentes emulsificantes leva à formação de emulsão estável quando o fluido é submetido à agitação. No processo de produção do óleo cru, esta agitação ocorre quando a corrente passa por válvulas e equipamentos que provocam turbulência. As espécies que estabilizam a emulsão estão presentes na composição natural do petróleo e são principalmente asfaltenos e resinas, moléculas grandes que contém heteroátomos. Estas substâncias se posicionam na interface água/óleo formando um filme rígido que limita a coalescência das gotas de água e a separação gravitacional das fases. (SJOBLOM *et al.*, 2003).

A estabilidade da emulsão formada é função de diversos parâmetros. Em geral, quanto maior a agitação, menores serão as gotas da fase dispersa e, conseqüentemente, maior a estabilidade. Fases contínuas mais viscosas também contribuem ao limitar a movimentação das gotas de água, dificultando a colisão, coalescência e decantação das mesmas. Por outro lado, a maior diferença de densidade entre as fases facilita a separação. Este é um dos motivos pelos quais a operação de separação de emulsões de óleos pesados é mais difícil do que a de óleos leves. Em termos de teor de água na fase óleo, teores baixos formam emulsões mais estáveis pela menor chance de colisão entre as gotas. Normalmente a estabilidade das emulsões é favorecida pela idade, pois processos de oxidação, fotólise, evaporação de frações leves ou a ação de bactérias podem aumentar a razão de agentes emulsificantes no óleo. Por esta razão, é interessante a quebra das emulsões logo após a formação (SCHRAMM, 1992).

A quebra da emulsão de água em petróleo é de interesse industrial, chegando a ser uma exigência das refinarias. Não é objetivo das companhias a produção de água, portanto o transporte de fase aquosa representa desperdício. A remoção da água reduz ainda o potencial de corrosão de

tubulações e equipamentos. A quantidade de água na fase óleo aceita pelas refinarias brasileiras é de 1% de BS&W (do inglês, *basic sediments and water*), porcentagem a ser determinada pelo teste definido na ASTM D 96 ou similares (SCHRAMM, 1992). Sendo assim, faz-se necessária a existência de uma etapa intermediária à produção e ao refino. Esta etapa é chamada de tratamento primário e tem como foco a adequação do óleo extraído do poço às especificações exigidas.

Diversos tratamentos são utilizados para desestabilizar as emulsões água/óleo na etapa de desidratação. O processo mais simples é o gravitacional, no qual a separação ocorre apenas pela diferença de densidade. Outra opção é o processo térmico, que requer aquecimento como o nome sugere. A desestabilização pela elevação da temperatura está diretamente associada à redução da viscosidade, facilitando a movimentação das gotas da fase dispersa. Na desidratação eletrostática, um campo elétrico provoca a reorientação de moléculas polares presentes no filme interfacial enfraquecendo-o. Simultaneamente, ocorre a indução de carga nas gotas de água, resultando na atração de gotas com cargas opostas. A atração de gotas com filmes enfraquecidos resulta na coalescência e favorece a separação. O tratamento químico, por sua vez, consiste na adição de produtos químicos para eliminar ou neutralizar os efeitos dos agentes emulsificantes. Uma grande vantagem do tratamento químico é o custo reduzido de implantação e de adaptação no caso de mudanças nas características do óleo (SCHRAMM, 1992; SUEMAR *et al.*, 2012).

A eficiência dos processos depende das características do óleo processado. Normalmente óleos pesados, com menor grau API, possuem teores superiores de espécies estabilizadoras, que dificultam as operações. Nesses casos, mesmo o uso das formas de tratamento convencionais combinadas, prática comum na indústria, pode demandar elevado tempo de residência e alta quantidade de produto químico. Em países como o Brasil, onde grande quantidade da produção é de óleo pesado, surge a necessidade de uma técnica complementar, motivando a pesquisa na área. Duas alternativas desenvolvidas pela Petrobras (MORAES *et al.*, 2011; NUNES, 2005) foram: uma unidade compacta de separação trifásica composta por degasser (ciclônico ou gravitacional) para retirada do gás, coalescedor

eletrostático (coalescer gotículas de água) e hidrociclones dewaterers para a separação das fases; e uma unidade submarina de separação de água, que hoje se encontra em operação no Campo de Marlim, na Bacia de campos. O princípio de separação desta unidade submarina é a injeção de desemulsificante no poço para evitar a formação de emulsão água-óleo até a chegada da corrente à unidade, viabilizando a separação por diferença de densidade. Na literatura trabalhos recentes avaliam a aplicação de ultrassom e de micro-ondas. Ambas as tecnologias tem o apelo ecológico pela vantagem da não adição de produtos químicos. No tratamento com aplicação indireta de ultrassom, Antes *et al.* (2015) relatam eficiência de 65% após 15 minutos de operação com óleo pesado (°API 19). Em condições similares, em termo de °API da fase óleo e de tempo de operação, Fortuny *et al.* (2007a) relatam que a aplicação de micro-ondas permite o alcance de eficiências semelhantes a de plantas de reais de dessalgação (95-97%). Diversos autores têm apresentado resultados que indicam que a adoção da tecnologia micro-ondas para o tratamento primário é promissora (FORTUNY *et al.*, 2007a; NOUR *et al.*, 2010; SANTOS, 2013a, 2013b; BINNER *et al.*, 2014).

2.2 TRATAMENTO VIA MICRO-ONDAS

2.2.1 Princípio de funcionamento

As micro-ondas têm contribuído com diversas áreas da engenharia química. Em reações de polimerização, a adoção de micro-ondas acelera o processo e leva a geração de partículas poliméricas menores devido ao aumento da taxa da decomposição térmica do iniciador (COSTA *et al.*, 2009) De acordo com Pathak *et al.* (2015), a aplicação de micro-ondas na síntese de líquidos iônicos permite a condução da reação na ausência de solventes e em tempo reduzido. No tratamento de efluentes a aplicação de micro-ondas auxilia na degradação de poluentes reduzindo o tempo das reações, aumentando a seletividade, diminuindo a energia de ativação requerida e elevando o rendimento e a pureza dos produtos (REMYA e LIN, 2011). Na área de biocombustíveis, estudos relatam a contribuição das micro-ondas na produção

de biodiesel a partir de microalgas (CHENG *et al.*, 2013) e no pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar para a produção de etanol (BINOD *et al.*, 2012).

No caso do tratamento de emulsões, a aplicação de micro-ondas sobre a emulsão promoverá seu aquecimento dielétrico. Esta transformação de energia eletromagnética em calor acontece devido à rotação de dipolo e à condução iônica. A rotação ocorre porque as moléculas que possuem dipolo permanente ou induzido se alinham sob a ação do campo elétrico. Quando este é removido, as moléculas retornam ao seu estado desordenado inicial liberando a energia absorvida na forma de calor. Um campo elétrico na frequência de 2,45 GHz, frequência normal de micro-ondas doméstico, oscila $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, levando ao aquecimento das moléculas. A condução iônica, por sua vez, diz respeito à geração de calor pelas perdas por fricção que ocorrem durante a migração de íons quando submetidos a um campo eletromagnético (STUERGA, 2002).

Tendo em vista os mecanismos de aquecimento, é esperado que substâncias polares tenham alta taxa de absorção de micro-ondas, ao contrário de substâncias apolares. Então, pode-se afirmar que no caso de uma emulsão onde a fase contínua é óleo e a dispersa é água ocorrerá o aquecimento seletivo da fase dispersa. Este aquecimento apresenta vantagens se comparado com o convencional, sendo a principal delas a elevação acelerada da temperatura. Ainda, a movimentação de asfaltenos e resinas, moléculas também polares, presentes no filme interfacial provoca a fragilização do mesmo contribuindo para o processo (KAR e HASCAKIR, 2015).

O equipamento micro-ondas é formado por uma fonte geradora de radiação micro-ondas, um aplicador, o qual consiste na cavidade onde a energia é transferida aos materiais, e o guia de onda, que exerce a função de transferência da energia micro-ondas da fonte geradora à cavidade. A cavidade pode ser multimodo, que permite mais de um modo de aplicação do campo magnético, ou monomodo, projetada para direcionar as micro-ondas em uma posição precisa (KAPPE, 2009). Os micro-ondas são equipamentos de pequeno porte, o que favorece a adoção desta tecnologia em plataformas de petróleo.

2.2.2 Estado da Arte

Experimentos relatados na literatura comprovam a viabilidade técnica do tratamento primário pela aplicação de micro-ondas. Fortuny *et al.* (2007a) estudaram o processo de separação da emulsão de petróleo pela aplicação de micro-ondas multimodo com o objetivo de compreender como as características da amostra e as variáveis do processo influenciam a eficiência do mesmo. Para tanto, realizaram experimentos em batelada variando a temperatura, o teor de água inicial, a salinidade e o pH. Concluiu-se que maiores valores de temperatura e de teor de água implicam em maior eficiência. Melhores resultados foram obtidos em pH 7 e salinidade nula. O impacto negativo da salinidade foi associado à facilitação do aquecimento dielétrico reduzindo a energia requerida no processo para atingir a temperatura pré-estabelecida. Em um tempo de operação de 15 minutos, a eficiência máxima observada assemelhava-se a de operações reais de plantas de dessalgação (95-97%).

Nour *et al.* (2010) utilizaram um micro-ondas doméstico para avaliar o tempo de sedimentação da fase aquosa após a aplicação de radiação em bateladas de diferentes durações. Os resultados evidenciaram o aumento da eficiência em decorrência da aplicação de micro-ondas. A avaliação de emulsões com diferentes teores de água indicou que quanto maior o teor, menor o tempo de separação, confirmando a conclusão de Fortuny *et al.* (2007a) a respeito desta variável. A aplicação de um balanço de energia permitiu o cálculo da taxa volumétrica de aquecimento por micro-ondas. Nour *et al.* (2010) relataram a dependência inversa da taxa de aquecimento com a temperatura, ou seja, observou-se um aquecimento mais acelerado no início do processo, quando a temperatura é menor.

Santos (2013a) comparou diferentes processos e formas de aplicação de radiação micro-ondas: batelada monomodo, batelada multimodo e contínuo multimodo utilizando óleos com e sem a adição de produtos químicos. Quanto à forma de aplicação conclui-se que a melhor eficiência de um modo ou outro depende das propriedades do sistema emulsionado. A comparação com o aquecimento convencional evidenciou o aquecimento acelerado obtido com micro-ondas multimodo. Para o processo contínuo identificou-se uma tendência

de estabilização da eficiência em torno de 70% independente do tempo, temperatura e teor de água. Santos (2013a) também estudou a influência das variáveis nos processos batelada. Diagramas de Pareto indicaram que no caso do equipamento monomodo a temperatura e o teor de água têm efeito estatisticamente significativo sobre a eficiência de separação, enquanto que, no caso multimodo o tempo também influencia significativamente. Modelos empíricos de regressão linear múltipla foram propostos para representação dos dados de eficiência de separação. Os modelos gerados eram função da temperatura, do teor de água e do tempo. O coeficiente de correlação e a média quadrática do erro puro obtidos foram, respectivamente, 0,88 e 26,34 para o caso monomodo e de 0,98 e 2,47 para o caso multimodo.

Santos (2013a) analisou ainda a relação entre a energia total aplicada e a eficiência de separação. Nos processos em micro-ondas multimodo o aumento do tempo de processamento é acompanhado pelo aumento da energia aplicada, o que não é verdade para os casos monomodo. Testes com equipamento monomodo com quantidades semelhantes de energia resultaram em diferentes valores de eficiência de separação, indicando a dependência desta forma de aquecimento às variações pontuais nas características das emulsões. Em operações com equipamento multimodo, verificou-se a existência de um salto de eficiência com o incremento do tempo de processamento. Este comportamento foi associado ao fato dos múltiplos modos de aplicação permitirem que a radiação circule no interior da cavidade até ser absorvida pela amostra. A tendência de estabilização da eficiência após o salto indica, na visão de Santos (2013a), a existência de um ponto limite a partir do qual o incremento da energia aplicada não eleva a eficiência do processo. Os resultados apresentados sugerem que a energia total aplicada à emulsão governa a eficiência do processo.

Binner *et al.* (2013) estudaram um tratamento via micro-ondas monomodo contínuo visando compreender a influência da potência, da vazão e da energia na eficiência do processo. A comparação entre diferentes vazões e potências evidenciou que a eficiência aumenta com a potência e reduz com a vazão. Esta resposta à alteração da vazão foi relacionada com dois fenômenos físicos: a energia absorvida pela amostra e a turbulência. O efeito da energia absorvida se deve ao aumento da temperatura causando a fragilização do filme interfacial

e a redução da viscosidade. A absorção da energia reduzida pelo menor tempo de residência da amostra no micro-ondas justifica a relação inversa entre eficiência e vazão. Quanto à turbulência, para comprovar seu efeito, novos testes foram realizados variando a vazão e a potência de forma que a energia absorvida pela emulsão fosse constante. Avaliou-se também o efeito da variação da vazão para a amostra não tratada com micro-ondas. Concluiu-se que o aumento do fluxo, e, portanto, da turbulência, provoca aumento do tempo de sedimentação.

Em outro trabalho, Binner *et al.*(2014) estudaram o processo batelada em micro-ondas multimodo, comparando a sedimentação de amostras submetidas ao tratamento e amostras não tratadas. A conclusão foi que a separação após a aplicação de micro-ondas leva menos de um terço do tempo requerido para a separação da amostra sem tratamento. Assumindo que o processo é corretamente representado pela equação de Stokes, calculou-se qual seria o diâmetro mínimo das gotas da fase dispersa necessário para a sedimentação no tempo observado. A comparação entre o diâmetro calculado e o medido no início do experimento comprovou a alta taxa de coalescência quando utilizada radiação micro-ondas.

Diferentemente do estudo de Fortuny *et al.* (2007a), os experimentos de Binner *et al.* (2014) não foram realizados a temperaturas fixas e sim a potência de aplicação fixa. Esta alteração na configuração do experimento permitiu uma nova análise do efeito da salinidade. Binner *et al.* (2014) demonstraram que a presença de sais reduz o posterior tempo de sedimentação e afirmaram que este comportamento pode ser consequência da fragilização do filme interfacial e do aumento do aquecimento dielétrico. Destaca-se que as observações de Fortuny *et al.* (2007a) e Binner *et al.* (2014) são condizentes, ambos observaram a redução da demanda energética para aquecimento na presença de sais.

Santos (2013b) estudou a desestabilização contínua de emulsões de petróleo a alta pressão via micro-ondas multimodo. Avaliou-se o processamento de três petróleos em diferentes condições de temperatura, salinidade, vazão e potência irradiada. Como esperado, observou-se maior dificuldade de separação ao se trabalhar com o petróleo mais rico em espécies estabilizadoras. Em termos de temperatura, salinidade e vazão as conclusões

confirmaram os estudos anteriormente citados. Após a aplicação de micro-ondas, as amostras sedimentaram sob aquecimento convencional. Uma análise estatística provou que a etapa de sedimentação independe do histórico de desestabilização da emulsão. Esta análise confirma a possibilidade de uso de micro-ondas associado com as demais tecnologias de separação empregadas atualmente.

Evdokimov e Losev (2014) realizaram um estudo em escala microscópica do processo de tratamento via micro-ondas. Comprovou-se experimentalmente a dependência da taxa de aquecimento com as diferentes morfologias de emulsões de água em óleo, formadas em função do teor de água. As análises de taxa de aquecimento em função da temperatura revelaram a existência de processos exotérmicos e endotérmicos no aquecimento de óleo cru e emulsões com até 40% de água, associados às transições estruturais em partículas coloidais de asfaltenos e de ceras. A energia requerida para o aquecimento também apresentou comportamento dependente da morfologia da emulsão. As melhores performances, menor quantidade de energia para início da separação, foram atingidas com frações volumétricas de água de 0,18 e 0,56, sendo a faixa estudada entre 0,04 e 0,77. Concluiu-se que o desempenho do processo é função dos mecanismos de coalescência das gotas e de absorção das micro-ondas.

A literatura traz evidências do alto rendimento das operações de tratamento via micro-ondas. Entretanto, ainda não foram desenvolvidos modelos que representem adequadamente a operação. A modelagem matemática de uma operação contribui para sua previsibilidade, controle e otimização. Mesmo quando são consideradas todas as formas de tratamento primário os modelos são escassos e nem sempre representam com exatidão o processo.

2.3 MODELAGEM DE PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO

Silva (2004) apresentou um procedimento matemático para o dimensionamento de separadores horizontais considerando apenas a separação gravitacional da emulsão água-óleo. A abordagem matemática partiu da análise das forças atuantes sobre a gota de água, considerando esta

uma partícula esférica decantando (via Lei de Stokes), e do balanço de massa da fase dispersa. O modelo resultou nas dimensões do vaso e no tempo de retenção. O procedimento adotado permitiu a avaliação da influência no processo de variáveis como o diâmetro médio de gota e a fração volumétrica da fase dispersa e a viscosidade e a densidade da fase contínua.

Cunha *et al.* (2008) propuseram um modelo matemático fenomenológico utilizando balanço populacional para descrever o processo de separação da emulsão com a adição de desmulsificante à temperatura constante. Os fenômenos descritos no modelo foram a coalescência binária entre as gotas de água, a coalescência interfacial com a fase água já separada, a difusão da fase dispersa e a sedimentação das gotas. Nos experimentos realizados dados da distribuição do diâmetro das gotas e do teor de água do fundo e do topo da amostra, assim como dados do volume de água livre, foram coletados ao longo da operação. Após o ajuste dos parâmetros do modelo, as tendências de comportamento observadas nos experimentos foram reproduzidas de modo satisfatório.

Bresciani *et al.* (2010) modelaram o processo de dessalgação eletrostática considerando o balanço de forças que agem sobre um par de gotas da fase dispersa e aplicando o conceito de autômato celular. O modelo conseguiu prever coerentemente a influências das variáveis do processo estimando uma eficiência média de 91.1% (desvio padrão 1.1%) para condições industriais que resultaram em eficiência média de 91.5% (desvio padrão 2.6%).

Kang *et al.* (2012) avaliaram a coalescência e floculação das gotas durante o processo de desmulsificação por ação puramente gravitacional e com adição de produto químico. A separação de fases e a variação do diâmetro médio de gota da fase dispersa foram monitoradas com o uso de um analisador que mede a transmitância e retroespalhamento de um pulso de infravermelho próximo. No caso do processo puramente gravitacional, relatou-se a geração de três fases, fase óleo no topo, emulsão residual no meio e fase água no fundo. Quando se adicionou desmulsificante químico, a separação originou apenas duas fases, fase óleo e fase água. Para este caso, foi proposto um modelo considerando a desmulsificação como uma reação irreversível, onde a emulsão seria o reagente e as duas fases os produtos. O ajuste do modelo resultou na lei de potência apresentada na Equação 1, com coeficiente de

correlação de 0,99. O melhor desempenho do processo com produto químico foi atribuído à fragilização do filme interfacial e consequente facilitação da coalescência.

$$\frac{dx_{\text{resolved}}}{dt} = 0.29(1 - x_{\text{resolved}})^{0.4} \quad (1)$$

Suemar *et al.*(2012) investigaram os efeitos das variáveis de processo e das propriedades do petróleo na eficiência da desidratação por eletrocoalescência em escala piloto e industrial. O estudo levou à formulação de um modelo empírico para predição da eficiência em função das variáveis consideradas mais relevantes. A parte experimental consistiu no tratamento de sete petróleos sob diferentes condições de temperatura, tempo de residência, campo elétrico entre eletrodos e teor de água inicial. A correlação entre as variáveis foi verificada pela análise da matriz de coeficientes de correlação. Considerou-se que para cada grupo de variáveis com correlação superior a 0,75 apenas uma delas era necessária em caso de modelagem. Assim, após o teste de diferentes modelos, concluiu-se que o modelo de lei de potência (Equação 2) era o mais representativo considerando as operações piloto e industrial.

$$H_2O_{out} = a \frac{\mu_0^b}{\Delta\rho^c T_{RP}^d G T^e} \quad (2)$$

Rayat e Feyzi (2014) propuseram um modelo termodinâmico para predição do comportamento das fases de uma emulsão água/óleo exposta a um campo elétrico. Partindo da consideração de que as gotas de água se comportam como partículas sólidas, o sistema foi modelado como equilíbrio sólido-líquido e a estabilidade da emulsão pode, então, ser verificada com a curva de saturação da fase líquida. Rayat *et al.* quantificaram os efeitos da presença de sais e consideraram dois tamanhos de gota, na tentativa de melhor representar a distribuição de diâmetro de gotas existente em emulsões reais. A partir do modelo, condições para separação simultânea dos dois diâmetros de gota puderam ser determinadas. Concluiu-se que a presença de sais reduz a

polarização das gotas enfraquecendo os efeitos do campo elétrico, tornando necessária a aplicação de um campo mais forte para separação das fases.

Less *et al.* (2014) mensuraram a distribuição do diâmetro de gota da fase dispersa ao longo do processo de desidratação. Os dados experimentais eram oriundos de um vaso de separação horizontal em operação, situado em um campo de produção de petróleo na Arábia Saudita. Foram instalados seis pontos de amostragem, em diferentes alturas do vaso, que direcionavam a emulsão para a tubulação equipada com o medidor. As medidas foram feitas pela técnica de espalhamento de luz conhecida como FBRM (do inglês, *Focused Beam Reflectance Measurement*). O vaso separador era equipado com coalescedores eletrostáticos e com pontos de injeção de desemulsificante, permitindo o acompanhamento das mudanças de comportamento provocadas pelo uso destas técnicas de separação. Os efeitos observados pela análise da distribuição do diâmetro de gota foram comprovados por medidas de teor de água de amostras coletadas ao longo da operação. As análises viabilizaram a estimativa da quantidade necessária de desemulsificante no caso de falha dos coalescedores eletrostáticos e do tempo de resposta a esta correção.

Como pôde ser visto nesta seção, a complexidade dos processos de tratamento primário motiva a tentativa de modelagem pela aplicação das mais diversas técnicas. Uma abordagem ainda não adotada nesta área é a modelagem por redes neurais artificiais. As redes neurais artificiais constituem uma opção atrativa quando se trabalha com processos complicados, para os quais ainda não se possuem equações fenomenológicas consolidadas que os representem.

2.4 REDES NEURAIAS

As redes neurais artificiais são uma ferramenta amplamente utilizada na modelagem de processos químicos. A literatura traz relatos do uso com sucesso de redes na modelagem de sistemas de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido (SHARMA *et al.*, 1999; MOGHADAM e ASGHARZADEH, 2016). Funmilayo e Zhang (2016) mostraram que modelos neurais podem ser usados para a determinação de condições operacionais ótimas para uma coluna de destilação de forma dinâmica a partir de dados operacionais. Velásco-Mejía *et*

al. (2016) usaram redes neurais e algoritmo genético para relacionar as condições operacionais de um processo de cristalização com as características estruturais do fármaco produzido. Abu Qdais *et al.* (2010) adotaram a combinação redes neurais e algoritmo genético para simular a produção de biogás e identificar as condições operacionais que maximizam a geração de metano. Na área do petróleo, Alimohammadi *et al.* (2015) utilizaram redes para prever a precipitação de asfaltenos em porcentagem mássica em função das características do petróleo. Thakker *et al.* (2016) desenvolveram redes neurais feedforward backpropagation com funções de transferência sigmóides capazes de prever as respostas de um processo de extração de óleo essencial assistida por micro-ondas com alta correlação com resultados experimentais, indicando o potencial desta técnica de modelagem para a previsão de processos que envolvem micro-ondas.

As redes funcionam através do processamento de dados usando paralelismo lógico, camada com mais de um neurônio, combinado com operações seriais (LOESCH, 1996). Relatos da literatura indicam bons resultados na aplicação de redes em problemas envolvendo sistemas emulsionados. Nasiri *et al.* (2013) utilizaram redes neurais para modelar a alteração do diâmetro de gotas ao longo da separação por ultrassom de uma emulsão de óleo de girassol em água. Para tanto, redes RBF (*radial basis function*) foram treinadas e validadas com dados experimentais.

No caso desta dissertação foram utilizadas redes neurais do tipo perceptron de múltiplas camadas (MLP – *multilayer perceptron*). Esta rede é reconhecida pelo seu bom desempenho quando aplicada a problemas de alta complexidade (HAYKIN, 1999). A estrutura básica de uma rede neural MLP com uma camada oculta pode ser vista na Figura 1. Como o sinal se propaga entre as camadas no sentido entrada-saída, a rede é chamada de *feedforward*. O ajuste dos pesos e dos *bias* é o que permite a obtenção de um valor apropriado na saída da rede como resposta às entradas fornecidas. Este ajuste é realizado na etapa de treinamento. O processo de treinamento é iterativo e é interrompido quando o valor do erro é considerado aceitável ou quando o limite máximo de iterações é atingido (HAYKIN, 1999). Na sequência apresenta-se uma descrição dos cálculos envolvidos no uso e no treinamento de um modelo neural *feedforward*.

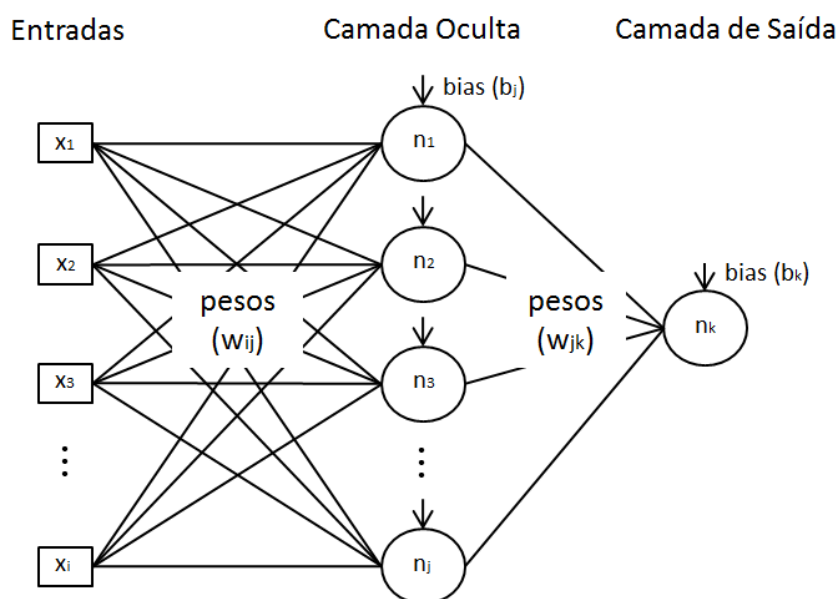


FIGURA 1. EXEMPLO DE ESTRUTURA DA REDE NEURAL *FEEDFORWARD*.

2.4.1 Algoritmo da rede *feedforward*

Uma rede neural artificial *feedforward* corresponde a um modelo matemático. A entrada de cada neurônio é a soma das suas entradas ponderadas por pesos, que são parâmetros ajustáveis, e adicionadas a outro parâmetro, chamado de *bias* (Equação 3). O *bias* é usualmente representado como um peso que conecta uma entrada de valor unitário ($i=0$) com o neurônio, viabilizando a análise conjunta dos parâmetros. A saída de um neurônio é o resultado de uma função, conhecida como função de ativação, que tem como argumento a entrada do neurônio (Equação 4). As funções de ativação devem ser diferenciáveis devido à existência de derivadas no algoritmo de retropropagação. Funções não-lineares normalmente utilizadas são as funções sigmoidais, mais especificamente, tangente hiperbólica e função logística. A rede é composta por camadas, a saída dos neurônios da camada x são as entradas dos neurônios da camada $x+1$. As entradas da primeira camada da rede são os valores das variáveis independentes adotadas como entradas da rede. Os resultados da última camada da rede são os valores das variáveis dependentes que se deseja calcular com o modelo. Assim, o erro de cada neurônio de saída da rede é a diferença entre o valor experimental da variável dependente e o estimado pelo modelo (Equação 5).

$$v_j(n) = \sum_{i=0}^I w_{ij}(n)x_i(n) \quad \text{camada oculta (a)} \quad (3)$$

$$v_k(n) = \sum_{j=0}^J w_{jk}(n)y_j(n) \quad \text{camada de saída (b)}$$

$$y_j(n) = \varphi(v_j(n)) \quad \text{camada oculta (a)} \quad (4)$$

$$y_k(n) = \varphi(v_k(n)) \quad \text{camada de saída (b)}$$

$$e_k = d_k(n) - y_k(n) \quad (5)$$

O ajuste dos parâmetros da rede, os pesos e os *bias*, é realizado na etapa de treinamento. Um algoritmo utilizado para este fim é o algoritmo de retropropagação do erro. Nele os valores dos pesos são atualizados utilizando a regra delta (Equação 6) de forma iterativa visando à minimização da função custo da rede (Equação 7), que é o valor médio da energia instantânea de erro para cada exemplo apresentado à rede (Equação 8).

$$\Delta w_{ij}(n) = -\eta \frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial w_{ij}(n)} \quad \text{camada oculta (a)} \quad (6)$$

$$\Delta w_{jk}(n) = -\eta \frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial w_{jk}(n)} \quad \text{camada de saída (b)}$$

$$\varepsilon_{AV}(n) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \varepsilon(n) \quad (7)$$

$$\varepsilon(n) = \frac{1}{2} \sum_k e_k(n)^2 \quad (8)$$

Destaca-se neste ponto que existe diferença no cálculo da atualização de pesos da camada de saída da rede e de pesos da camada oculta. Isto porque, os pesos da última camada estão estabelecendo conexões de um neurônio que tem um erro específico associado à sua saída. Já os pesos da camada oculta são conexões de neurônios que são entradas de todos os neurônios da camada posterior e, portanto, contribuem para os erros associados às saídas de todos esses últimos neurônios. Sendo assim, primeiramente será

apresentado o equacionamento aplicável aos neurônios da camada de saída e na sequência se explicará o caso dos neurônios da camada oculta.

Neurônio da camada de saída

O cálculo da derivada presente na Equação (6) fica mais claro com aplicação da regra da cadeia (Equação 9). Derivando as Equações 8, 5, 4 e 3 de acordo com a Equação 9, chega-se na Equação 10. Define-se nesse ponto o gradiente local (Equação 11), permitindo que a Equação 10 seja reescrita na forma da Equação 12. Assim, o cálculo do novo valor de um peso da camada de saída pode ser realizado com a aplicação da Equação 13.

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial w_{jk}(n)} = \frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial e_k(n)} \frac{\partial e_k(n)}{\partial y_k(n)} \frac{\partial y_k(n)}{\partial v_k(n)} \frac{\partial v_k(n)}{\partial w_{jk}(n)} \quad (9)$$

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial w_{jk}(n)} = e_k(n)(-1)\varphi'(v_k(n))y_j(n) \quad (10)$$

$$\delta_k(n) = \frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial v_k(n)} = \frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial e_k(n)} \frac{\partial e_k(n)}{\partial y_k(n)} \frac{\partial y_k(n)}{\partial v_k(n)} = e_k(n)\varphi'(v_k(n)) \quad (11)$$

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial w_{jk}(n)} = -\delta_k(n)y_j(n) \quad (12)$$

$$w_{jk_novo}(n) = w_{jk_antigo}(n) + \eta \delta_k(n)y_j(n) \quad (13)$$

Neurônio da camada oculta

O desenvolvimento da equação para a atualização dos pesos da camada oculta é similar ao apresentado anteriormente, porém o erro da saída do neurônio deve ser determinado de forma recursiva a partir dos erros dos neurônios da última camada. Para tanto, é conveniente escrever a derivada da Equação 6 na forma da Equação 14. A resolução da derivada da energia instantânea de erro pela saída do neurônio oculto, com base na Equação 8,

resulta na Equação 15, deixando claro a dependência dos erros dos neurônios posteriores. Aplicando a regra da cadeia na derivada do erro pela saída do neurônio da camada oculta da Equação 15, chega-se na Equação 16 e substituindo os valores das derivadas, calculadas com base nas Equações 3b e 4b, obtém-se a Equação 17. Substituindo a solução da Equação 17 e as derivadas das Equações 3a e 4a na Equação 14, tem-se a Equação 18. Definindo o gradiente local da camada oculta de acordo com a Equação 19 e aplicando a definição na Equação 16, chega-se na Equação 20. Finalmente, comparando a Equação 20 com a Equação 13 conclui-se que a correção dos pesos para ambos os casos é obtida via a multiplicação da taxa de aprendizagem, do gradiente local e do sinal de entrada do neurônio, sendo que a diferença da atualização para as camadas oculta e de saída se concentra no valor do gradiente local.

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial w_{ij}(n)} = \frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial y_j(n)} \frac{\partial y_j(n)}{\partial v_j(n)} \frac{\partial v_j(n)}{\partial w_{ij}(n)} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial y_j(n)} = \sum_k e_k \frac{\partial e_k(n)}{\partial y_j(n)} \quad (15)$$

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial y_j(n)} = \sum_k e_k \frac{\partial e_k(n)}{\partial y_k(n)} \frac{\partial y_k(n)}{\partial v_k(n)} \frac{\partial v_k(n)}{\partial y_j(n)} \quad (16)$$

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial y_j(n)} = \sum_k e_k (-1) \varphi'(v_k(n)) w_{kj}(n) = - \sum_k \delta_k(n) w_{kj}(n) \quad (17)$$

$$\frac{\partial \varepsilon(n)}{\partial w_{ij}(n)} = -\varphi'(v_j(n)) x_i(n) \sum_k \delta_k(n) w_{kj}(n) \quad (18)$$

$$\delta_j(n) = \varphi'(v_j(n)) \sum_k \delta_k(n) w_{kj}(n) \quad (19)$$

$$w_{ij_novo}(n) = w_{ij_antigo}(n) + \eta \delta_j(n) x_i(n) \quad (20)$$

Treinamento por Levenberg-Marquardt

O ajuste dos pesos da rede pode ser realizado de forma sequencial ou por lote. Na forma sequencial os pesos são corrigidos após a apresentação de forma aleatória de cada um dos exemplos disponíveis para o treinamento da rede. Já no treinamento por lote, os pesos são ajustados apenas após a apresentação de uma época para a rede, ou seja, de todos os exemplos disponíveis para o treinamento organizados de forma aleatória. O ajuste sequencial é facilmente realizado através das equações do algoritmo de retropropagação do erro. No caso do treinamento por lote, métodos de otimização são empregados para encontrar os valores de pesos que minimizam o erro da função. Dentre eles, o método de Levenberg-Marquardt no formato da Equação 21 é um dos mais adotados por não exigir o cálculo da hessiana e por garantir que a matriz resultante no colchete da equação é positiva definida. A jacobiana no formato apresentado na Equação 22 diz respeito a uma rede com apenas um neurônio na camada de saída e uma camada oculta.

$$w_{novo} = w_{antigo} - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T e \quad (21)$$

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial e(1)}{\partial w_1} & \dots & \frac{\partial e(1)}{\partial w_m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial e(n)}{\partial w_1} & \dots & \frac{\partial e(n)}{\partial w_m} \end{bmatrix} \quad (22)$$

2.5 ANÁLISE PARAMÉTRICA

Após o ajuste dos parâmetros de um modelo, no caso, após o treinamento da rede neural, é importante verificar se os parâmetros encontrados são estatisticamente significativos. De forma simplificada pode-se afirmar que um parâmetro é significativo se seu intervalo de confiança não contém o zero. Esta constatação garante que o parâmetro não pode ser anulado, ou seja, ele deve existir para o bom desempenho do modelo. De acordo com Schwaab e Pinto

(2007), o intervalo de confiança dos parâmetros de um modelo não linear pode ser obtido a partir das Equações 23 -30.

$$F = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i^e - f(x_i^e, a))^2}{\sigma_i^2} \quad (23)$$

$$\nabla_{\alpha} F = \begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial \alpha_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial \alpha_{NP}} \end{bmatrix} = 0 \quad (24)$$

$$G_Y = \frac{\partial [\nabla_{\alpha} F(y_e, x_e, \alpha)]}{\partial y^e} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial \alpha_1 \partial y_1^e} & \cdots & \frac{\partial F}{\partial \alpha_1 \partial y_{NE}^e} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial \alpha_{NP} \partial y_1^e} & \cdots & \frac{\partial F}{\partial \alpha_{NP} \partial y_{NE}^e} \end{bmatrix} \quad (25)$$

$$H_{\alpha} = \frac{\partial [\nabla_{\alpha} F(y_e, x_e, \alpha)]}{\partial \alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_1} & \cdots & \frac{\partial F}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_{NP}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_{NP}} & \cdots & \frac{\partial F}{\partial \alpha_{NP} \partial \alpha_{NP}} \end{bmatrix} \quad (26)$$

$$V_Y = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{NE}^2 \end{bmatrix} \quad (27)$$

$$V_{\alpha} = H_{\alpha}^{-1} G_Y V_Y G_Y^T H_{\alpha}^{-1} \quad (28)$$

$$\sigma_{\alpha j} = \sqrt{V_{\alpha}(j, j)} \quad (29)$$

Intervalo de confiança:

$$\hat{\alpha}_j - u * \sigma_{\alpha j} < \alpha_j < \hat{\alpha}_j + u * \sigma_{\alpha j} \quad (30)$$

Para os casos em que a função objetivo pode ser escrita no formato da Equação 31, a simplificação de Gauss pode ser adotada para facilitação dos cálculos de acordo com as Equações 32-35.

$$F_{obj} = (y^e - y^m)^T V_y^{-1} (y^e - y^m) \quad (31)$$

$$B = \frac{\partial y^m}{\partial \alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_1} & \dots & \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_{NP}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_1} & \dots & \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_{NP}} \end{bmatrix} \quad (32)$$

$$G_Y = 2B^T V_y^{-1} \quad (33)$$

$$H_\alpha = 2B^T V_y^{-1} B \quad (34)$$

$$V_\alpha = [B^T V_y^{-1} B]^{-1} \quad (35)$$

Além do intervalo de confiança dos parâmetros, é possível estimar os intervalos de confiança das predições do modelo (Equação 39), tanto para os dados utilizados na estimação dos parâmetros quanto para novos dados. Para tanto, é necessário o cálculo da matriz das variâncias de predição a partir das Equações 36 e 38, respectivamente.

$$\widehat{V}_y = B V_\alpha B^T + B \text{Covar}(\Delta\alpha, \varepsilon_Y) + \text{Covar}(\Delta\alpha, \varepsilon_Y)^T B^T + V_y \quad (36)$$

onde

$$\text{Covar}(\Delta\alpha, \varepsilon_Y) = -H_\alpha^{-1} G_Y V_y \quad (37)$$

$$\widehat{V}_y = B V_\alpha B^T + V_y \quad (38)$$

$$y_i^m - u * \widehat{\sigma}_{y_i} < y_i < y_i^m + u * \widehat{\sigma}_{y_i} \quad (39)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais utilizados nesta dissertação são oriundos da literatura, mais especificamente dos trabalhos de Fortuny *et al.* (2007a, 2007b). Os experimentos foram realizados na Universidade Tiradentes (Aracaju-SE) e seguiram procedimentos padrões que serão descritos na sequência. Selecionou-se para a elaboração e teste do modelo dados coletados em condições experimentais específicas, apresentadas na Tabela 1. As propriedades do óleo cru utilizado como fase contínua são apresentadas na Tabela 2. Ao todo, dados de quinze experimentos foram utilizados na modelagem. Os valores experimentais de eficiência, calculada de acordo com a Equação 40, ao término de cada experimento podem ser visualizados na Figura 2.

TABELA 1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SIMILARES PARA TODOS OS EXPERIMENTOS CONSIDERADOS.

Micro-ondas	Multimodo
Modo de operação	Batelada
Fase contínua	Óleo cru (propriedades na Tabela 2)
Fase dispersa	Água destilada
Teor de água inicial	45% m/m
Salinidade	Nula

$$ef = \frac{TA_i - TA_f}{TA_i} \quad (40)$$

TABELA 2. PROPRIEDADES DO ÓLEO CRU UTILIZADO COMO FASE CONTÍNUA DA EMULSÃO. FONTE: FORTUNY *et al.* (2007a)

Densidade (°API)	19,1
Teor de água (% m/m)	0,76
Teor de asfaltenos (% m/m)	2,95
Viscosidade à 30°C (cP)	290
TAN (mg de KOH/g de óleo cru)	1,32
Salinidade (mg de NaCl/ L de óleo cru)	279

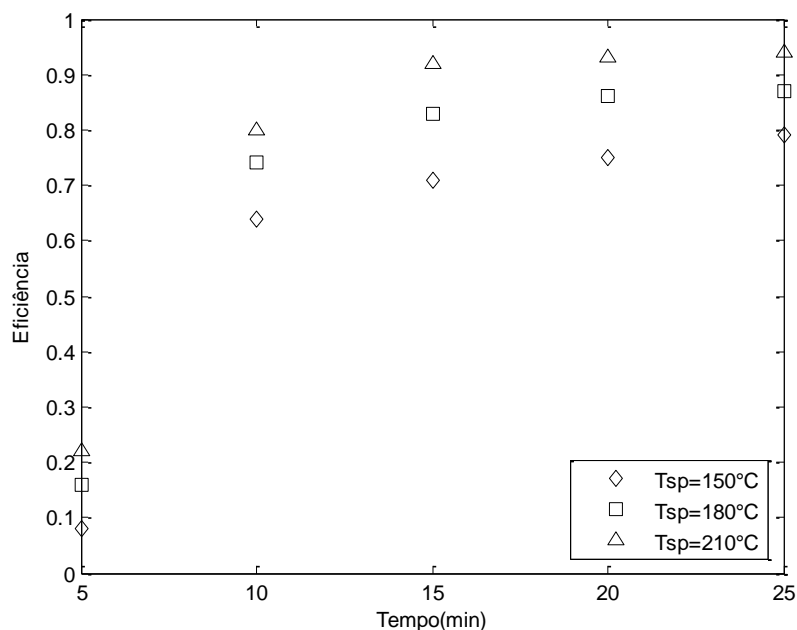


FIGURA 2. EFICIÊNCIA EXPERIMENTAL OBTIDA NO TÉRMINO DOS EXPERIMENTOS SELECIONADOS PARA MODELAGEM.
 FONTE: FORTUNY *et al.* (2007a, 2007b)

3.1.1 Procedimentos experimentais

Preparo da emulsão

O preparo da emulsão pode ser dividido em três etapas. A primeira etapa consiste na pesagem da fase óleo (petróleo homogeneizado) e da fase aquosa. A fase aquosa pode ser água destilada, água destilada com adição de NaCl para alterar a salinidade, ou água destilada com adição de NaOH para alteração do pH. A segunda etapa é uma pré-emulsificação por agitação manual. Na sequência, na última etapa a emulsão é homogeneizada com um dispersor rotor-estator. Os equipamentos utilizados, representados na Figura 3, foram o Ultra Turrax T25 (IKA) e o Polytron PT 3100 (KINEMATICA).



FIGURA 3. HOMOGENEIZADOR ULTRA TURRAX T25 (IKA) E O POLYTRON PT 3100 (KINEMATICA).
FONTE: SANTOS (2013a)

Determinação da Distribuição do Tamanho de Gotas (DTG)

A distribuição do tamanho de gotas - DTG da fase dispersa foi obtida por meio da técnica de difração a laser. As medidas foram realizadas com o equipamento Mastersizer 2000 (Malvern), ilustrado na Figura 4. Como as emulsões água/óleo eram muito escuras, as amostras precisaram ser diluídas em óleo mineral (EMCA 70®, 19,3 cP, 25 °C).



FIGURA 4. ANALISADOR DE TAMANHO DE PARTÍCULA MASTERSIZER 2000 (MALVERN).
FONTE: SANTOS (2013a)

Determinação do teor de água (Karl-Fischer)

A determinação do teor de água seguiu o método de titulação com reagente de Karl-Fischer baseado na norma ASTM D1744. Os ensaios foram realizados por titulação potenciométrica com os tituladores Titrino plus 870 (Metrohm) e Titrando 836 (Metrohm) equipados com eletrodo duplo de platina.

O método se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água. O reagente de Karl-Fischer consiste na mistura de iodo e dióxido de enxofre. O solvente de titulação é preparado com metanol seco (pureza 99,8%) e clorofórmio (pureza 99%) em uma razão molar 3:1.



FIGURA 5. TITULADORES POTENCIOMÉTRICOS TITRANDO 836 E TITRINO PLUS 870 (METROHM).

FONTE: SANTOS (2013a), SANTOS (2013b)

Micro-ondas multimodo batelada

Os ensaios foram realizados no reator micro-ondas modelo Synthos 3000 (Anton-Paar), representado na Figura 6. O equipamento é composto por um rotor giratório (3 rpm) com capacidade para 8 frascos de quartzo de 80 mL. A radiação é gerada por dois magnétrons à frequência de 2,45 GHz e potência máxima de 1400 W. O sistema permite realizar experimentos registrando temperatura, pressão e potência a cada segundo. O comportamento destas variáveis ao longo de uma operação pode ser visualizado na Figura 7.

A unidade é equipada com sensores de pressão que operam no limite máximo de 80 bar. A temperatura, limitada a 300°C, é mensurada de duas maneiras, através de um sensor a gás em contato direto com o sistema emulsionado posicionado no interior de um dos tubos e por sensor infravermelho que capta as temperaturas de fundo dos frascos. No decorrer deste texto para se referir aos valores de temperatura registrados por estes sensores serão utilizados os termos temperatura de centro (T_{centro}) e temperatura de fundo (T_{fundo}), respectivamente. No início da operação especifica-se o tempo de residência da amostra no interior do equipamento e a temperatura até a qual a amostra deve ser aquecida (temperatura de *set point*). A partir do momento em que a temperatura de centro atinge a temperatura de *set point* a potência aplicada é reduzida, evitando o aquecimento além do desejado. Com o intuito de simular condições de operações reais nos experimentos, os frascos foram pressurizados com nitrogênio (N_2). Ao término dos ensaios, ocorre o resfriamento dos tubos por exaustão de ar até a temperatura de 60°C, a fim de permitir o manuseio sem riscos de queimadura. O teor de água na fase óleo residual pode, então, ser determinado pelo método de Karl-Fischer.



FIGURA 6. REATOR MICRO-ONDAS MULTIMODO BATELADA SYNTHOS 3000 ANTON PAAR.
FONTE: SANTOS (2013a)

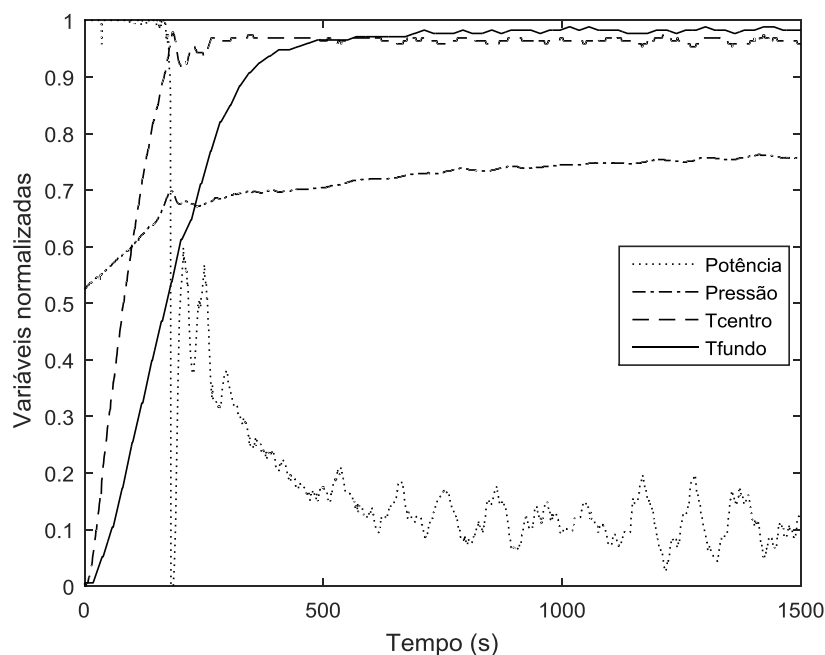


FIGURA 7. VARIAÇÃO DA POTÊNCIA, PRESSÃO, TEMPERATURAS DE CENTRO E DE FUNDO NO INTERIOR DO EQUIPAMENTO DURANTE A APLICAÇÃO DE RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.

FONTE: FORTUNY *et al.* (2007a, 2007b)

3.2 MODELAGEM

O software selecionado para o desenvolvimento do modelo foi o Matlab R2014a. A escolha foi motivada pela sua disponibilidade e pela facilidade de uso do software. O Matlab possui uma ampla biblioteca de funções matemáticas relacionadas com as Redes Neurais Artificiais, possibilitando a criação, o treinamento e o teste de redes com comandos simples (SIVANANDAM, 2006).

Os dados selecionados foram normalizados e posteriormente divididos em dois grupos de acordo com a temperatura de *set point* do experimento. Os dados de experimentos conduzidos com temperatura de *set point* de 150 °C e 210 °C foram utilizados na etapa de treinamento, já os dados referentes a 180 °C foram reservados para a validação do modelo.

Devido à configuração do equipamento (sistema fechado), os dados de eficiência só eram obtidos no término do processo. Entretanto, todas as demais variáveis eram mensuradas a cada segundo ao longo de toda a operação. Buscou-se, então, com base nos dados de final de processo de experimentos

com diferentes tempos de residência (Figura 2), um modelo em função do tempo que pudesse ser utilizado para gerar os dados de eficiência ao longo do processo. Desta forma, a relação entre as variáveis que representam as condições da operação em curso e a eficiência do processo pôde ser estabelecida com o modelo neural. Destaca-se que os dados de eficiência obtidos com este modelo em função do tempo serão considerados dados experimentais para o desenvolvimento do modelo neural.

As redes neurais desenvolvidas são redes *feedforward* do tipo perceptron de múltiplas camadas (MLP – *multilayer perceptron*). O treinamento das redes seguiu o algoritmo de retropropagação do erro (*back-propagation*) por lote, adotando o método de otimização de Levenberg-Marquardt. A inicialização dos pesos seguiu o procedimento sugerido por Nguyen e Widrow (1990), que resulta em tempos de treinamento menores quando comparada com a inicialização puramente aleatória. Como função de ativação da camada oculta empregou-se a tangente hiperbólica, pela literatura relatar a aprendizagem acelerada quando se emprega função de ativação antissimétrica (tangente hiperbólica) em comparação com o uso de função não-simétrica (logística) (HAYKIN, 1999). Para a camada de saída, manteve-se uma função linear como função de ativação, o que significa que a saída do neurônio da última camada é a simples soma ponderada pelos pesos das suas entradas.

Em termos da arquitetura da rede, a camada de saída já é pré-definida em decorrência do resultado que se deseja obter. Estabeleceu-se a eficiência do processo como variável de saída da rede, sendo assim, o modelo tem apenas uma saída e, portanto, sua última camada possui apenas um neurônio. As entradas da rede, por outro lado, não são pré-definidas. Trata-se de variáveis mensuráveis ao longo do processo (potência, pressão, temperatura de centro, temperatura do fundo), porém a princípio não se sabe se todas são necessárias para a construção de um bom modelo. Sendo assim, a primeira etapa da modelagem pode ser estabelecida: encontrar qual é a melhor combinação de entradas para a estimação da eficiência do processo. Após a definição das entradas deve-se avaliar qual a quantidade de parâmetros necessária para relacionar de forma apropriada as entradas selecionadas com a eficiência do processo, ou seja, qual a quantidade ideal de neurônios da camada oculta. A quantidade de neurônios deve ser suficiente para que a rede

represente o fenômeno adequadamente, entretanto, não pode ser muito elevada para evitar o sobre-ajuste.

As duas etapas da modelagem citadas, definição da combinação de entradas e da quantidade de neurônios da camada oculta, foram realizadas de forma similar. Em ambos os casos redes com diferentes configurações foram treinadas, testadas e comparadas entre si. Como critério de comparação adotou-se o coeficiente de determinação (r^2), Equação 41, entre os valores de saída da rede e os valores experimentais para os dados destinados ao teste. As condições da rede que resultaram no maior coeficiente de determinação foram selecionadas para o modelo neural final. A análise das combinações de entradas foi realizada fixando-se a quantidade de neurônios da camada oculta em 5 neurônios e, posteriormente, a combinação selecionada foi fixada para a avaliação do número de neurônios da camada oculta.

$$r^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - \bar{y}^e)(y_i^m - \bar{y}^m)}{\sqrt{[\sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - \bar{y}^e)^2][\sum_{i=1}^{NE} (y_i^m - \bar{y}^m)^2]}} \right)^2 \quad (41)$$

A terceira etapa da modelagem consistiu na análise paramétrica do modelo e nas alterações necessárias para garantir a significância estatística de todos os parâmetros. Nesta fase, os intervalos de confiança dos parâmetros e das predições do modelo foram determinados.

Como discutido ao longo da introdução, a operação em estudo tem potencial para nos próximos anos ser implementada em escala industrial. Em ambientes industriais não é raro que os sensores emitam sinais com ruídos. Um modelo matemático que represente uma operação industrial tem que ser capaz de responder a sinais ruidosos sem ampliação do ruído sofrido, o que comprometeria o controle da operação. Sendo assim, a aplicabilidade do modelo em escalas industriais foi avaliada através da inserção de ruído artificial nos dados de entrada da rede e da verificação da correlação da saída resultante com os dados de eficiência assumidos como experimentais. O ruído artificial consiste na adição de um valor randômico entre -1 e +1 multiplicado por uma fração, chamada amplitude, ao valor original da entrada (Equação 42).

$$x_{ruído} = x + amplitude * rand \quad (42)$$

RESUMO DAS ETAPAS DA MODELAGEM	
Modelo ef (t, Tsp)	Modelo Neural ef (E,P,Tc,Tf)
<u>Inputs modelagem:</u> Dados de final de processo e de temperatura de <i>set point</i> .	<u>Inputs modelagem:</u> Dados das variáveis independentes coletados a cada segundo do processo e valores de eficiência estimados com o modelo ef(t,Tsp).
Etapas: <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>Dividir os dados em: Conjunto p/ ajuste (Tsp=150-210 °C) Conjunto p/ teste (Tsp=180 °C)</p> <pre> graph TD A[Dividir os dados em: Conjunto p/ ajuste (Tsp=150-210 °C) Conjunto p/ teste (Tsp=180 °C)] --> B[Propor estrutura de modelo] B --> C[Ajustar parâmetros modelo] C --> D[Analisar significância estatística dos parâmetros do modelo] D -- NÃO --> B D -- SIM --> E[Testar o modelo] E -- NÃO --> B E -- SIM --> F[Modelo ef (t,Tsp) encontrado] </pre> </div>	Etapas: <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>Normalizar dados (-1,+1)</p> <pre> graph TD A[Normalizar dados (-1,+1)] --> B[Dividir os dados em: Conjunto p/ treinamento (Tsp=150-210 °C) Conjunto p/ teste (Tsp=180 °C)] B --> C[Treinar redes com diferentes combinações de entradas] C --> D[Testar redes e selecionar a com melhor r²] D --> E[Treinar redes com diferentes quantidades de neurônios na camada oculta] E --> F[Testar redes e selecionar a com melhor r²] F --> G[Analisar significância estatística dos pesos e bias] G --> H[Retirar parâmetros não significativos] H --> I[Avaliar resposta do modelo a sinais de entrada com ruído] </pre> </div>

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MODELO EFICIÊNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO

4.1.1 Estrutura do modelo

Observando a Figura 2 pode-se visualizar uma tendência não linear crescente da eficiência com o tempo de residência da amostra no interior do micro-ondas. Este comportamento lembra o de outros fenômenos da engenharia química, podendo-se citar a adsorção segundo a isoterma de Langmuir (FELDER e ROUSSEAU, 2005), a resposta a um degrau unitário (SEBORG, 2004) e a curva cinética de um processo auto-catalítico (LEVENSPIEL, 1999). Considerar o sistema em estudo como um processo auto-catalítico é razoável devido ao fenômeno da coagulação. Conforme gotas pequenas coagulam gerando gotas com maiores volumes, a velocidade de coagulação aumenta pela facilidade das novas gotas se encontrarem e coagularem. Além disso, o aumento do volume das gotas também favorece sua sedimentação, acelerando o processo de separação. Então, pode-se afirmar que o decorrer do processo acelera a velocidade dele mesmo, sendo comparável com um processo auto-catalítico. Assim, adotou-se uma equação com estrutura similar a que representa processos auto-catalíticos para a modelagem (Equação 43).

$$ef = \frac{k_1}{(1 + \exp(-\frac{(t - k_2)}{k_3}))} \quad (43)$$

Os dados apresentados na Figura 2 induzem a hipótese de que experimentos conduzidos em temperaturas de *set point* similares possibilitariam o ajuste de uma curva de tendência, resultando em três curvas. Inicialmente a curva correspondente a cada uma das temperaturas de *set point* foi modelada separadamente, resultando nos parâmetros apresentados na Tabela 3. O comportamento linear dos parâmetros com o aumento da temperatura (Figura 8) levou a alteração da estrutura do modelo. A

dependência dos parâmetros pela temperatura foi incluída gerando um modelo genérico (Equação 44), isto é, capaz de reproduzir a variação da eficiência com o tempo em todas as temperaturas de *set point* consideradas.

TABELA 3. PARÂMETROS DA EQUAÇÃO 43 ESTIMADOS PARA A CURVA DE EFICIÊNCIA VERSUS TEMPO DE CADA TEMPERATURA DE *SET POINT*

Parâmetro / $T_{set\ point}$	150 °C	180 °C	210 °C
k1	0,7516	0,8556	0,9330
k2	7,7510	7,2176	6,9823
k3	1,3061	1,5150	1,6879

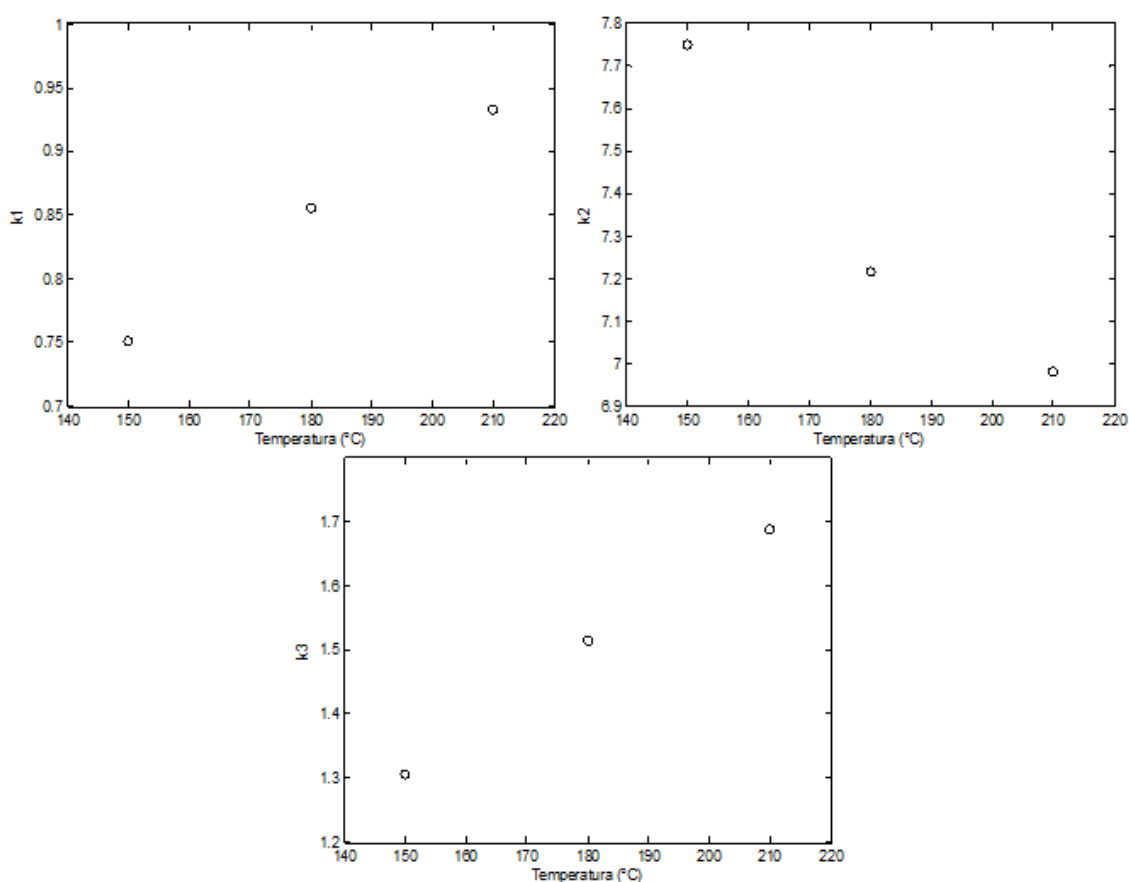


FIGURA 8. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS k1, k2, k3 COM A TEMPERATURA DE *SET POINT* (°C).

$$ef = \frac{(aT_{sp} + b)}{(1 + \exp(-\frac{(t - (cT_{sp} + d))}{(eT_{sp} + f))})} \quad (44)$$

Inicialmente, retas foram ajustadas para cada um dos gráficos da Figura 8. Atribuíram-se aos parâmetros **a**, **c** e **e** os valores dos coeficientes angulares e aos parâmetros **b**, **d** e **f** os valores dos coeficientes lineares das retas

correspondentes aos parâmetros k_1 , k_2 e k_3 , respectivamente. O modelo construído desta forma conseguiu reproduzir os dados experimentais resultando em um $r^2=0,9961$. A significância estatística dos parâmetros foi verificada seguindo os procedimentos da análise paramétrica. Para tanto, assumiu-se como desvio padrão experimental o valor relatado pelo grupo de pesquisa de origem dos dados, 2,4% (SILVA *et al.*, 2013). Como pode ser visualizado na Tabela 4, considerando um nível de confiança de 95%, os parâmetros **e** e **f** da Equação 6 não são significativos, porém a remoção de ambos os parâmetros reduz muito o coeficiente de determinação ($r^2=0,9583$) do modelo. Optou-se então por analisar a significância dos parâmetros em um nível de confiança de 90%. Neste caso, apenas o parâmetro **f** aparece como não significativo e sua remoção resulta em um $r^2=0,9904$, valor considerado aceitável.

TABELA 4. RESULTADO ANÁLISE PARAMÉTRICA EQUAÇÃO 44.

Parâmetro	Valor	Desvio Padrão	IC 95%		IC 90%	
a	0,0030	0,0004	0,0037	0,0023	0,0034	0,0026
b	0,3027	0,0646	0,4293	0,1761	0,3673	0,2381
c	-0,0128	0,0063	-0,0005	-0,0251	-0,0065	-0,0191
d	9,6232	1,1650	11,9066	7,3398	10,7882	8,4582
e	0,0064	0,0038	0,0138	-0,0010	0,0102	0,0026
f	0,3577	0,6813	1,6930	-0,9776	1,0390	-0,3236

A Equação 45 apresenta a estrutura final do modelo para a representação da variação da eficiência com o tempo de residência no interior do micro-ondas.

$$ef = \frac{(aT_{sp} + b)}{(1 + \exp(-\frac{(t - (cT_{sp} + d))}{eT_{sp}}))} \quad (45)$$

4.1.2 Ajuste de parâmetros

Ao longo do desenvolvimento da estrutura do modelo (Equação 45) todos os pontos experimentais de final de processo foram considerados. Desta forma a validação do modelo ficou comprometida pela inviabilidade da realização de novos experimentos em condições similares. Sendo assim, optou-se por

reajustar os parâmetros da Equação 45, considerando apenas os experimentos conduzidos com temperaturas de *set point* extremas para a faixa considerada, isto é, 150 °C e 210 °C. A validação do modelo pôde então ser realizada com os dados correspondentes à temperatura de *set point* de 180 °C. Uma nova análise paramétrica foi realizada para garantir a significância estatística dos novos parâmetros (Tabela 5), revelando que com este ajuste um nível de confiança de 95% pode ser admitido. Como pode ser visualizado na Figura 9, o modelo conseguiu reproduzir satisfatoriamente os dados considerados na sua construção (150 °C e 210 °C) e os dados utilizados na validação (180 °C) com coeficientes de determinação de 0,9959 e de 0,9981, respectivamente.

TABELA 5. PARÂMETROS DA EQUAÇÃO 45, ESTIMADOS COM BASE NOS EXPERIMENTOS CONDUZIDOS COM TSP=150°C E 210°C, E SEUS INTERVALOS DE CONFIANÇA.

Parâmetro	Valor	Desvio Padrão	IC 95%	
a	0,0031	0,0003	0,0037	0,0025
b	0,2874	0,0580	0,4012	0,1736
c	-0,0126	0,0061	-0,0007	-0,0245
d	9,6451	1,1558	11,9105	7,3797
e	0,0083	0,0006	0,0095	0,0071

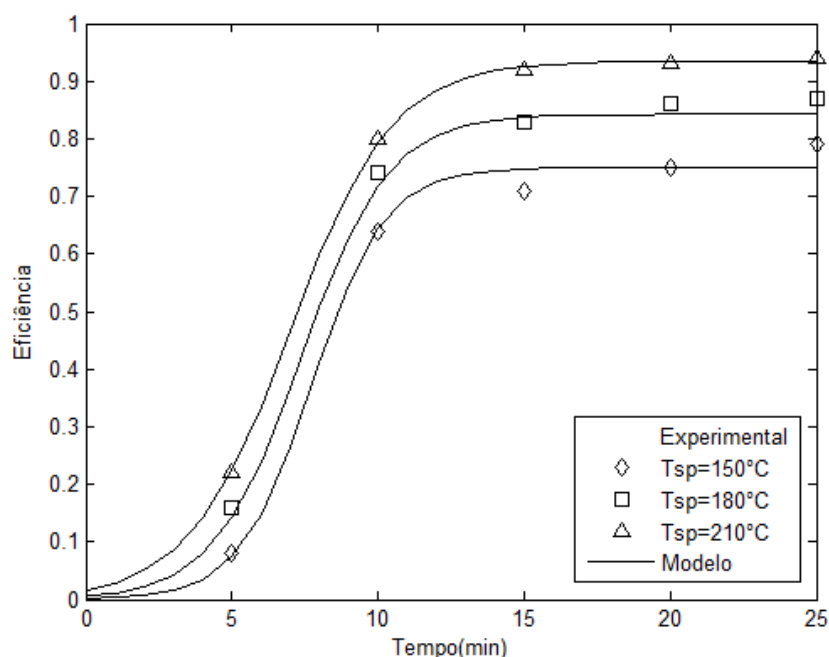


FIGURA 9. EFICIÊNCIA EXPERIMENTAL E CALCULADA UTILIZANDO A EQUAÇÃO 45 COM PARÂMETROS DA TABELA 5.

O modelo desenvolvido nesta seção foi empregado na estimação da eficiência do processo correspondente a cada instante em que os valores de

potência, pressão e temperaturas haviam sido registrados. Assim, viabilizou-se o desenvolvimento de um modelo que relaciona os valores de eficiência não com o tempo, mas sim com as condições de operação.

4.2 MODELO NEURAL

4.2.1 Construção do modelo neural

A primeira etapa da construção do modelo neural consistiu no estudo para definir as variáveis de entrada. Como citado anteriormente, as possíveis entradas do modelo são as medidas registradas a cada segundo durante o experimento (potência, pressão, temperatura centro e temperatura fundo). Redes com diferentes combinações de entradas foram treinadas e comparadas com base na correlação entre os valores de eficiência previstos pela rede para o conjunto de teste e os esperados. Cabe enfatizar que os modelos neurais também foram treinados utilizando apenas os dados de experimentos conduzidos com temperatura de *set point* de 150 °C e 210 °C e testados com os dados de 180 °C. Optou-se por representar a potência como energia total aplicada acumulada, fazendo com que esta variável, assim como as demais, fosse uma série temporal. Acreditava-se que adotando esta estratégia melhores modelos seriam construídos, o que foi confirmado pela comparação dos modelos neurais 5 e 6 como mostra a Tabela 6. Nesta etapa a quantidade de neurônios na camada oculta foi mantida constante, cinco neurônios, assim como as funções de ativação, tangente hiperbólica e linear. A lista das combinações de entradas com seus respectivos coeficientes de determinação é apresentada na Tabela 6.

TABELA 6. COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DOS MODELOS CONSTRUÍDOS COM DIFERENTES COMBINAÇÕES DE ENTRADAS.

	Entradas	Coeficiente de determinação (r^2)
Modelo neural 1	Energia, Pressão, T _{fundo}	0,4163
Modelo neural 2	Pressão, T _{centro} , T _{fundo}	0,9490
Modelo neural 3	Energia, T _{centro} , T _{fundo}	0,9588
Modelo neural 4	Energia, Pressão, T _{centro}	0,9808
Modelo neural 5	Energia, Pressão, T _{centro} , T _{fundo}	0,9904
Modelo neural 6	Potência, Pressão, T _{centro} , T _{fundo}	0,9802

A combinação que resultou na melhor correlação foi energia, pressão, temperatura de centro e temperatura de fundo. Este resultado demonstra que os valores de todas as variáveis mensuradas contribuem para a estimação da eficiência, o que pode ser explicado a partir da análise do fenômeno em curso.

O acompanhamento da radiação aplicada é realizado a partir dos valores da energia eletromagnética acumulada. A incidência da radiação micro-ondas promove o movimento das moléculas, em especial das polares. A rotação das moléculas de água causa o aumento da temperatura no interior das gotas, enquanto que o movimento das moléculas de asfaltenos e resinas enfraquece o filme interfacial. O calor gerado no interior das gotas é então transferido para a fase óleo aumentando a temperatura de centro da amostra. Este aumento de temperatura provoca a redução da viscosidade facilitando o movimento das gotas. Quando as gotas colidem, elas são capazes de coalescerem devido ao enfraquecimento do filme interfacial (FORTUNY *et al.*, 2007a). Resultados experimentais demonstram que a elevação da pressão também contribui para este processo. A coalescência resulta em gotas com maiores diâmetros acelerando a sedimentação de acordo com a lei de Stokes. A sedimentação leva à formação de uma camada de água no fundo do frasco. Conforme a radiação micro-ondas continua a ser aplicada a tendência é que a temperatura do fundo supere a temperatura de centro devido ao acúmulo de moléculas polares na região inferior do frasco. Assim, a diferença entre as temperaturas de centro e de fundo pode ser relacionada com a variação axial da composição da amostra.

A segunda etapa da construção do modelo foi a determinação da quantidade de neurônios ótima para a camada oculta. O procedimento adotado nesta etapa foi similar ao da avaliação das entradas. Neste caso, as entradas (energia, pressão, temperaturas de centro e de fundo) e as funções de ativação (tangente hiperbólica e linear) foram fixadas. As correlações entre os valores estimados pela rede e os valores esperados para o conjunto teste são apresentadas na Tabela 7 e revelam que a quantidade ótima é de quatro neurônios (Modelo neural 9). A quantidade de neurônios está diretamente relacionada com a de parâmetros. Adicionar um neurônio na camada oculta em uma rede com quatro entradas, como é o caso em questão, significa adicionar seis parâmetros. Sendo assim, modelos com poucos neurônios podem não ter

parâmetros suficientes para reproduzir a dependência da eficiência pelas variáveis de entrada. Por outro lado, o excesso de neurônios pode provocar o sobre-ajuste do modelo, reduzindo seu desempenho quando aplicado para dados não utilizados na etapa de treinamento.

TABELA 7. COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DOS MODELOS CONSTRUÍDOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NEURÔNIOS NA CAMADA OCULTA.

	Neurônios	r^2
Modelo neural 7	2	0,9868
Modelo neural 8	3	0,9883
Modelo neural 9	4	0,9917
Modelo neural 5	5	0,9904
Modelo neural 10	6	0,9839
Modelo neural 11	7	0,9810
Modelo neural 12	8	0,9364

4.2.2 Avaliação do modelo neural

Conforme descrito, após avaliação das possíveis arquiteturas do modelo selecionou-se o modelo neural 9. Assim como no caso do modelo em função do tempo, a significância estatística dos parâmetros do modelo neural também foi verificada. Neste caso, o desvio padrão médio das predições realizadas com o modelo de eficiência em função do tempo para o conjunto de dados destinados ao teste (2,75%) foi assumido como desvio padrão experimental. A Tabela 8 traz os valores de cada parâmetro e seus respectivos desvios padrões. Como pode ser visualizado o peso que conecta a temperatura de fundo com o terceiro neurônio da camada oculta não é significativo em um nível de confiança de 95%. A remoção deste parâmetro provocou alteração mínima no coeficiente de determinação dos dados de treinamento ($r^2_{\text{anterior}}=0,9949$, $r^2_{\text{posterior}}=0,9948$) e não alterou o coeficiente dos dados de teste ($r^2=0,9917$), garantindo que a remoção desta conexão não afeta o desempenho do modelo. Desta forma, chegou-se no modelo neural 13, Equação 46, para representar matematicamente a quebra de emulsão água-petróleo pela aplicação de micro-ondas. Uma nova análise paramétrica foi realizada para a determinação do desvio padrão dos parâmetros quando desconsiderado o w_{431} , os resultados são apresentados na Tabela 9.

TABELA 8. RESULTADO DA ANÁLISE PARAMÉTRICA DO MODELO NEURAL 9.

Parâmetro*	Valor	Desvio Padrão	IC 95%	
w111	-7,5575	0,0820	-7,3967	-7,7182
w211	4,3724	0,0512	4,4729	4,2720
w311	4,3706	0,0480	4,4646	4,2766
w411	4,7999	0,0569	4,9115	4,6883
b11	-5,7860	0,0530	-5,6820	-5,8899
w121	-0,6892	0,0150	-0,6597	-0,7186
w221	0,0722	0,0052	0,0825	0,0619
w321	4,8215	0,0300	4,8804	4,7627
w421	-2,6037	0,0254	-2,5538	-2,6536
b21	0,5583	0,0054	0,5688	0,5478
w131	-2,5490	0,0614	-2,4286	-2,6694
w231	9,9728	0,1980	10,3608	9,5848
w331	2,5435	0,0495	2,6406	2,4463
w431	-0,0707	0,0401	0,0079	-0,1493
b31	-6,0228	0,1113	-5,8046	-6,2409
w141	3,3694	0,0156	3,4000	3,3389
w241	-0,1205	0,0038	-0,1130	-0,1279
w341	-5,9588	0,0176	-5,9242	-5,9933
w441	3,0933	0,0181	3,1288	3,0578
b41	1,3811	0,0084	1,3975	1,3647
w112	0,2626	0,0023	0,2672	0,2581
w212	1,0710	0,0046	1,0800	1,0620
w312	-0,2984	0,0026	-0,2933	-0,3036
w412	1,0546	0,0025	1,0596	1,0496
b12	-1,0087	0,0036	-1,0017	-1,0158

*w_{ijl}, b_{jl}: i - Entrada (1=Energia, 2=Pressão, 3=Tcentro, 4=Tfundo); j - Neurônio; l - Camada (1=Oculta, 2=Saída).

$$\begin{aligned}
 ef = & w_{112} \tanh(w_{111}E + w_{211}P + w_{311}T_c + w_{411}T_f + b_{11}) \\
 & + w_{212} \tanh(w_{121}E + w_{221}P + w_{321}T_c + w_{421}T_f + b_{21}) \\
 & + w_{312} \tanh(w_{131}E + w_{231}P + w_{331}T_c + b_{31}) \\
 & + w_{412} \tanh(w_{141}E + w_{241}P + w_{341}T_c + w_{441}T_f + b_{41}) + b_{12}
 \end{aligned} \tag{46}$$

TABELA 9. RESULTADO DA ANÁLISE PARAMÉTRICA DO MODELO NEURAL 13 (EQUAÇÃO 46).

Parâmetro*	Valor	Desvio Padrão	IC 95%	
w111	-7,5575	0,0734	-7,4136	-7,7013
w211	4,3724	0,0468	4,4641	4,2808
w311	4,3706	0,0381	4,4452	4,2960
w411	4,7999	0,0556	4,9090	4,6909
b11	-5,7860	0,0460	-5,6958	-5,8762
w121	-0,6892	0,0150	-0,6597	-0,7186
w221	0,0722	0,0052	0,0824	0,0621
w321	4,8215	0,0300	4,8804	4,7627
w421	-2,6037	0,0255	-2,5538	-2,6536
b21	0,5583	0,0052	0,5684	0,5482
w131	-2,5490	0,0447	-2,4615	-2,6365
w231	9,9728	0,1948	10,3546	9,5911
w331	2,5435	0,0491	2,6397	2,4472
b31	-6,0228	0,1100	-5,8072	-6,2383
w141	3,3694	0,0149	3,3986	3,3403
w241	-0,1205	0,0038	-0,1130	-0,1279
w341	-5,9588	0,0176	-5,9244	-5,9932
w441	3,0933	0,0180	3,1286	3,0580
b41	1,3811	0,0081	1,3969	1,3653
w112	0,2626	0,0022	0,2670	0,2582
w212	1,0710	0,0043	1,0795	1,0625
w312	-0,2984	0,0026	-0,2932	-0,3036
w412	1,0546	0,0022	1,0588	1,0504
b12	-1,0087	0,0036	-1,0017	-1,0158

*w_{ijl}, b_{jl}: i - Entrada (1=Energia, 2=Pressão, 3=Tcentro, 4=Tfundo); j - Neurônio; l - Camada (1=Oculta, 2=Saída).

A comparação entre os valores de eficiência calculados e os assumidos como experimentais pode ser vista na Figura 10, onde o gráfico (A) diz respeito aos dados pertencentes ao conjunto utilizado na etapa de treinamento e o gráfico (B) aos dados reservados para a validação do modelo. A proximidade dos pontos de uma reta de 45°, em ambos os gráficos, indica a similaridade entre os resultados do modelo e os valores assumidos como experimentais. O histograma dos erros calculados para o conjunto utilizado na etapa de treinamento é apresentado na Figura 11. A distribuição em torno de zero aproximadamente normal valida a hipótese adotada de erros aleatórios próximos de zero. A Figura 12 mostra os valores de eficiência correspondentes a cada tempo de residência estimados por ambos os modelos, modelo ef (t,T_{sp}) e modelo neural ef (E,P,T_c,T_f), e os valores experimentais para uma temperatura de *set point* de 180 °C. Como pode ser visualizado, o modelo neural consegue a partir dos dados das condições do processo no instante em questão estimar o valor da eficiência no momento com alta qualidade, gerando

como resposta uma curva similar à ajustada diretamente a partir dos valores experimentais de eficiência.

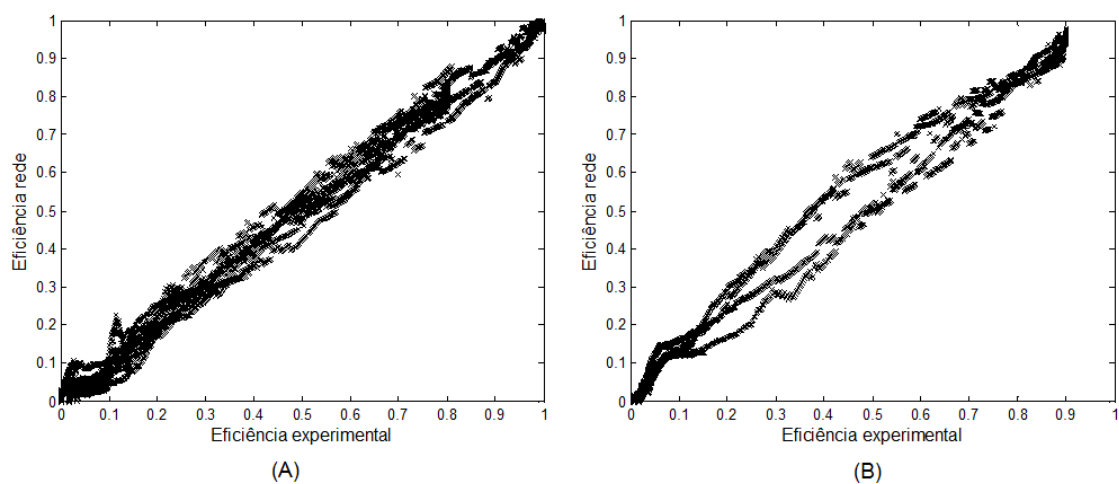


FIGURA 10. EFICIÊNCIA CALCULADA PELO MODELO NEURAL (EQUAÇÃO 46) VERSUS A CONSIDERADA EXPERIMENTAL (EQUAÇÃO 45) PARA OS DADOS UTILIZADOS NAS ETAPAS DE TREINAMENTO (A) E DE TESTE (B) DO MODELO.

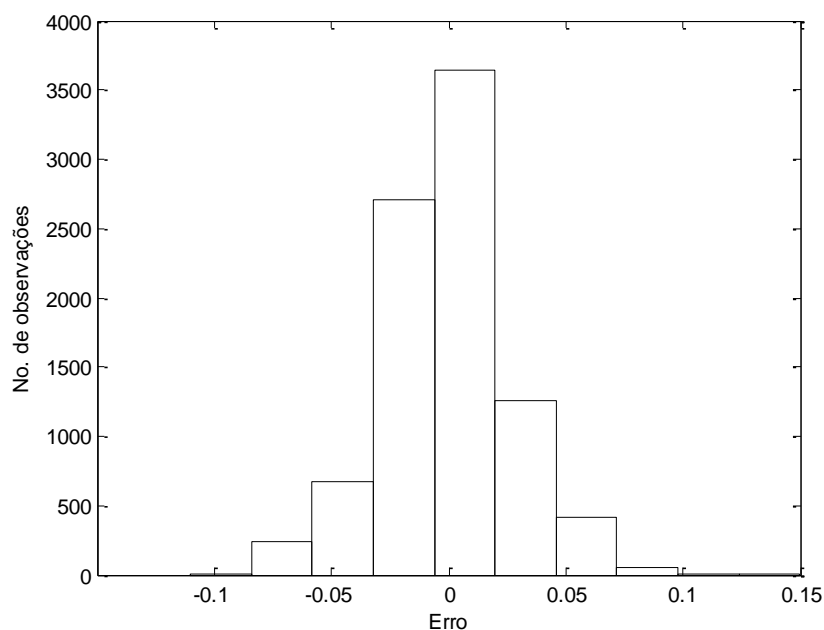


FIGURA 11. HISTOGRAMA ERROS TREINAMENTO.

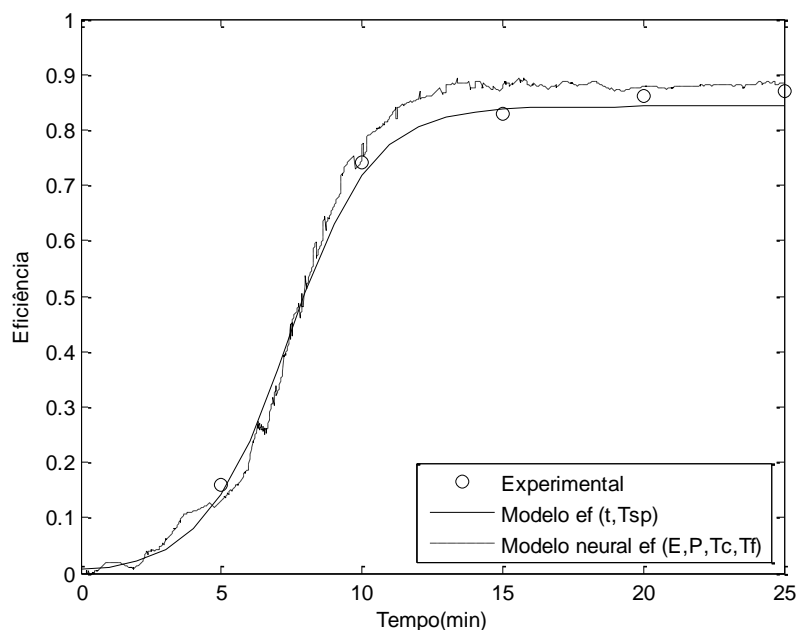


FIGURA 12. MONITORAMENTO DA EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO AO LONGO DO PROCESSO POR AMBOS OS MODELOS PARA DADOS DO CONJUNTO TESTE.

Ruídos com diferentes amplitudes foram aplicados a cada uma das entradas e a correlação entre os dados de eficiência estimados pelo modelo neural e os dados considerados experimentais foi avaliada (Figura 13). Um exemplo de entrada ruidosa e saída resultante pode ser visualizado na Figura 14, no caso aplicou-se um ruído de amplitude de 3% no valor da energia. Se definirmos como limite mínimo aceitável $r^2=0,99$, podemos afirmar que o modelo responde adequadamente mesmo quando submetido a sinais de energia, pressão, temperatura de centro e de fundo com 3, 4, e 2% de ruído, respectivamente. Essas porcentagens representam aproximadamente 9 kJ, 1 bar, e 3°C se aplicadas aos valores médios das entradas ao longo de um experimento. Os valores citados são superiores à precisão dos sensores industriais, garantindo que o modelo responderá de forma adequada quando empregado em escala industrial.

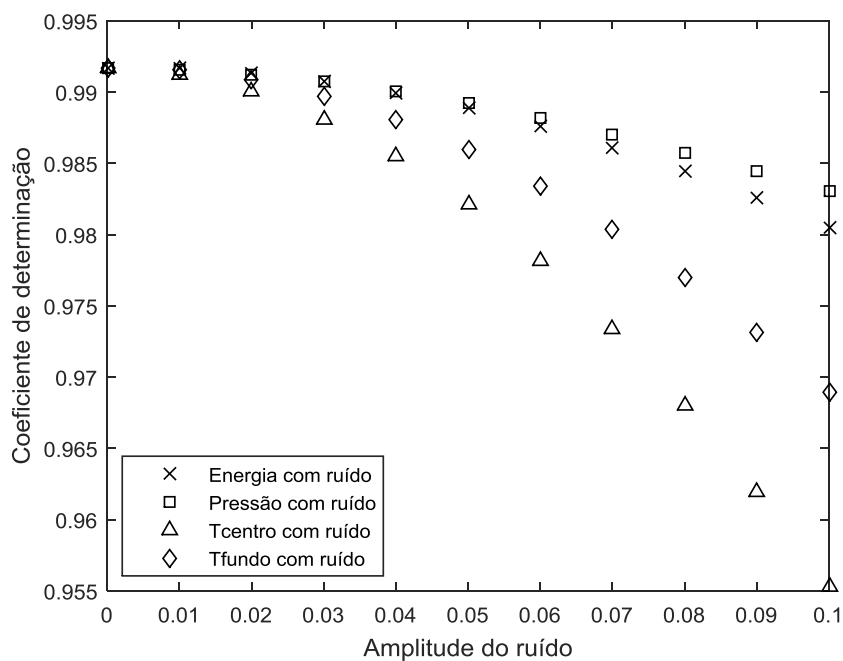


FIGURA 13. COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO ENTRE OS VALORES DE EFICIÊNCIA CONSIDERADOS EXPERIMENTAIS E OS ESTIMADOS PELO MODELO NEURAL A PARTIR DE ENTRADAS AFETADAS POR RUÍDOS DE DIFERENTES AMPLITUDES.

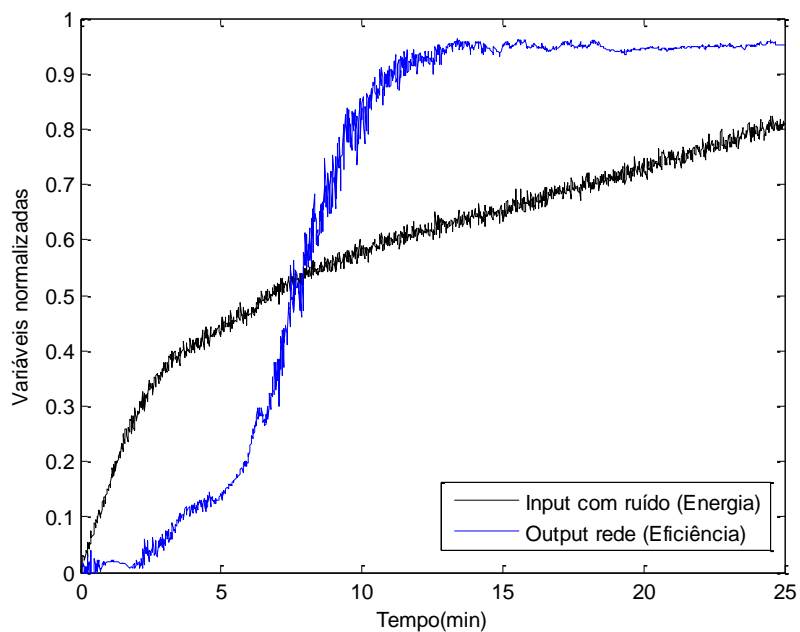


FIGURA 14. MONITORAMENTO DA EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO AO LONGO DO PROCESSO CONSIDERANDO DADOS DE ENTRADA DE ENERGIA COM RUÍDO DE 3% DE AMPLITUDE.

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação desenvolveu-se um modelo matemático que viabiliza a estimação da eficiência do tratamento de emulsão água-petróleo pela aplicação de micro-ondas. Primeiramente, um modelo capaz de reproduzir o comportamento da eficiência de cada experimento a partir de valores de tempo de residência foi construído. A estrutura do modelo foi ajustada até que todos os seus parâmetros fossem estatisticamente significativos. O modelo final reproduziu de forma satisfatória, em termos da correlação com dados experimentais, tanto os dados utilizados para o ajuste dos seus parâmetros ($r^2=0,9959$), quanto dados referentes a experimentos reservados para seu teste ($r^2=0,9981$).

A limitação do modelo em função do tempo, que só é válido para operações conduzidas nas mesmas condições dos dados utilizados no ajuste dos seus parâmetros, levou ao desenvolvimento de um modelo mais complexo, porém com maior gama de aplicação. O segundo modelo, uma rede neural artificial, conseguiu relacionar as próprias condições da operação com o grau de separação da emulsão. A construção do modelo neural teve como etapas a seleção do melhor conjunto de entradas e a determinação da quantidade de neurônios da camada oculta. A seleção resultou em uma rede com quatro neurônios na camada oculta e valores de energia, pressão, temperatura de centro e temperatura de fundo como entradas. A análise da significância estatística dos parâmetros da rede neural acarretou na remoção de uma das conexões, o que não impactou na qualidade de predição do modelo. A rede neural também estimou valores de eficiência próximos aos experimentais para ambos os conjuntos de dados, o utilizado na etapa de treinamento ($r^2=0,9948$) e o reservado para a etapa teste ($r^2=0,9917$).

O modelo neural ao conseguir responder às possíveis modificações dos valores das condições operacionais pode ser empregado para o acompanhamento do processo em tempo real, o que é altamente desejável no ambiente industrial. A possibilidade de adoção do modelo em operações em larga escala motivou a avaliação da resposta a sinais com ruídos, não raros em sensores industriais. Quando empregado para o cálculo a partir de dados com

ruídos artificiais de amplitudes superiores às precisões dos sensores, o modelo resultou em valores de eficiência ainda razoavelmente próximos as eficiências experimentais. Sendo assim, o modelo permite o monitoramento e o controle da operação, complementando a tecnologia de separação de emulsões por micro-ondas e tornando sua adoção em escala industrial mais factível.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho e do conhecimento adquirido podem ser listadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Validar o modelo desenvolvido para o tratamento com micro-ondas de emulsões de petróleos com diferentes características, avaliando os parâmetros e a estrutura do modelo.
- Realizar experimentos em escala piloto e verificar a aplicabilidade do modelo neste caso.
- Modelar processos de quebra de emulsão água-petróleo conduzidos com outras formas de tratamento (térmico, químico, eletrostático) utilizando redes neurais artificiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU QDAIS, H., *et al.* Modeling and optimization of biogas production from a waste digester using artificial neural network and genetic algorithm. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 359-363, 2010.

ALIMOHAMMADI, S., *et al.* Estimation of asphaltene precipitation in light, medium and heavy oils: experimental study and neural network modeling. **Neural Computing and Applications**, 2015.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, Novembro 2015, n. 63, 2016.

ANTES, F.G., *et al.* Feasibility of low frequency ultrasound for water removal from crude oil emulsions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 25, p. 70-75, 2015.

BINNER, E.R., *et al.* Separation of Oil/Water Emulsions in Continuous Flow Using Microwave Heating. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 3173-3178, 2013.

BINNER, E.R., *et al.* Investigation into the mechanisms by which microwave heating enhances separation of water-in-oil emulsions. **Fuel**, v. 116, p. 516-521, 2014.

BINOD, P., *et al.* Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. **Renewable Energy**, v. 37, p. 109-116, 2012.

BRESCIANI, A.E., *et al.* Modeling the kinetics of the coalescence of water droplets in crude oil emulsions subject to an electric field, with the cellular automata technique. **Computers and Chemical Engineering**, v. 34, p. 1962-1968, 2010.

CHENG, J., *et al.* Using wet microalgae for direct biodiesel production via microwave irradiation. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 531-535, 2013.

COSTA, C., *et al.* Kinetic advantages of using microwaves in the emulsion polymerization of MMA. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 415-419, 2009.

CUNHA, R.E.P., *et al.* Mathematical Modeling of the Destabilization of Crude Oil Emulsions Using Population Balance Equation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 18, p. 7094-7103, 2008.

EVDOKIMOV, I.N., LOSEV, A.P. Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 115, p. 24-30, 2014.

FELDER, R., ROUSSEAU, R. **Elementary Principles of Chemical Processes**. 3 ed. p.276. New York: John Wiley & Sons, 2005.

FORTUNY, M., *et al.* Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1358-1364, 2007a.

FORTUNY, M., *et al.* Investigations on the Role of Temperature and Applied Power Profiles in Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. In: **8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling**, Pau, 2007b.

FUNMILAYO, O. N., ZHANG, J. Energy efficiency optimisation for distillation column using artificial neural network models. **Energy**, v. 106, p. 562-578, 2016.

HAYKIN, S. **Neural networks: a comprehensive foundation**. 2. ed. New Jersey: Prentice- Hall, 1999.

KANG, W., *et al.* Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil–water separation in heavy oil emulsion. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 81, p. 177-181, 2012.

KAPPE, C.O., DALLINGER, D., MURPHREE, S.S. **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

KAR, T., HASCAKIR, B. The Role of Resins, Asphaltenes, and Water in Water–Oil Emulsion Breaking with Microwave Heating. **Energy and Fuels**, v.29, p. 3684-3690, 2015.

LESS, S., VILAGINES, R., AL-KHALIFA, H. Online droplet diameter measurements to improve the crude oil dehydration process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 2659–2667, 2014.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. p. 52-53. New York: John Wiley & Sons, 1999.

LOESCH, C., SARI, S. **Redes Neurais Artificiais Fundamentos e Modelos**. Blumenau: Editora da FURB, 1996.

MOGHADAM, M., ASGHARZADEH, S. On the application of artificial neural network for modeling liquid-liquid equilibrium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 339-345, 2016.

MORAES, C.A.C., *et al.* **Sistema piloto de separação submarina e reinjeção de água produzida do Campo de Marlim**. Rio de Janeiro: Petrobrás, Boletim técnico da Produção de Petróleo, v. 5, n. 2, p. 125-160, 2011.

NASIRI, H.G., *et al.* Modeling of Oil-Water Emulsion Separation in Ultrasound Standing Wavefield by Neural Network. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, p. 490–495, 2013.

NGUYEN, D., WIDROW, B. Improving the Learning Speed of 2-Layer Neural Networks by Choosing Initial Values of the Adaptive Weights. **IJCNN Int. Joint Conf. Neural Networks**, v. 13, 1990.

NOUR, A.H., *et al.* Demulsification of Water-in-Crude Oil (W/O) Emulsion by using Microwave Radiation. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 22, p. 2935-2939, 2010.

NUNES, G.C. **Concepção de unidade de separação trifásica compacta**. Rio de Janeiro: Petrobrás, Boletim técnico, v. 48, p. 18-24, 2005.

PATHAK, A.K., *et al.* Microwave-Assisted Organic Synthesis in Ionic Liquids. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 2015.

RAYAT, K., FEYZI, F. Thermodynamic modeling of water-in-oil emulsions: Implementation for two sizes of droplets. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 758– 765, 2014.

REMYA, N., LIN, J.G. Current status of microwave application in wastewater treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 797-813, 2011.

SANTOS, D. **Estratégias de aplicação de micro-ondas em unidades multimodo e monomodo para quebra de emulsões de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes, Aracaju, 2013a.

SANTOS, W. L. **Desestabilização contínua de emulsões de petróleo a alta pressão via micro-ondas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013b.

SCHRAMM, L.L. **Emulsions – Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Washington: American Chemical Society, 1992.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C. **Análise de Dados Experimentais – Volume I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

SEBORG, D., EDGAR, T., MELLICHAMP, D. **Process Dynamics and Control**. 2. ed, p.117. New York: John Wiley & Sons, 2004.

SHARMA, R., *et al.* Potential applications of artificial neural networks to thermodynamics: vapor-liquid equilibrium predictions. **Computers and Chemical Engineering**, v.23, p. 385-390,1999.

SILVA, E.B. et al. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. **Energy and Fuels**, v. 27, p. 6311-6315, 2013.

SILVA, R.P. **Geração e caracterização reológica de emulsões de água em óleo pesado para aplicações em projetos de separadores gravitacionais**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SIVANANDAM, S.N., *et al.*, **Introduction to neural networks using MATLAB 6.0**. New Delhi: Tata McGraw-Hill, 2006.

SJOBLOM, J. *et al.* Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 399-473, 2003.

STUERGA, D., DELMOTTE, M. **Microwaves in Organic Synthesis**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

SUEMAR, P., *et al.* Quantitative Evaluation of the Efficiency of Water-in-Crude-Oil Emulsion Dehydration by Electrocoalescence in Pilot-Plant and Full-Scale Units. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 13423-13437, 2012.

THAKKER, M.R., *et al.* Microwave assisted extraction of essential oil from the leaves of Palmarosa: Multi-response optimization and predictive modelling. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 311-319, 2016.

VELÁSICO-MEJÍA, A., *et al.* Modeling and optimization of a pharmaceutical crystallization process by using neural networks and genetic algorithms. **Powder Technology**, v. 292, p. 122-128, 2016.

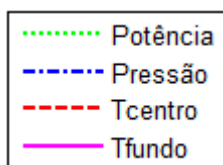
ANEXOS

ANEXO 1 – DADOS EXPERIMENTAIS.....	62
------------------------------------	----

DADOS EXPERIMENTAIS

Fonte: Fortuny *et al.* (2007a, 2007b).

Legenda:



Gráficos:

